



017519

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
HIDEO UKUDA ) Examiner: Not Yet Assigned  
Application No.: 10/649,632 ) Group Art Unit: Not Yet Assigned  
Filed: August 28, 2003 )  
For: OPTICAL MATERIAL, AND )  
OPTICAL ELEMENT, OPTICAL SYSTEM, )  
AND LAMINATE TYPE DIFFRACTION )  
OPTICAL ELEMENT, WHICH ARE MADE )  
OF OPTICAL MATERIAL ) October 15, 2003

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

In support of Applicant's claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed  
are certified copies of the following foreign applications:

2002-254712, filed August 30, 2002 and

2003-198460, filed July 17, 2003.

Applicant's undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicant

Registration No. 48,512

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 382316v1

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    8 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 5 4 7 1 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 5 4 7 1 2 ]

出      願      人                      キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 5 6 5 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 4784061

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G02B 5/18  
G02B 27/42  
G02B 13/18  
G03B 7/20

【発明の名称】 光学材料及びそれを用いた光学素子、光学系、撮影装置

【請求項の数】 15

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
キヤノン株式会社内

【氏名】 宇久田 秀雄

【特許出願人】  
【識別番号】 000001007  
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社  
【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】  
【識別番号】 100105289  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 長尾 達也

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 038379  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703875

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学材料及びそれを用いた光学素子、光学系、撮影装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 屈折率  $n_d > -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$ 、アッベ数  $\nu_d \leq 16$  であることを特徴とする光学材料。

【請求項 2】 アッベ数  $\nu_d \leq 13$  の無機微粒子と有機高分子の混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の光学材料。

【請求項 3】 前記無機微粒子は、平均径が  $2 \sim 100 \text{ nm}$  であることを特徴とする請求項 2 に記載の光学材料。

【請求項 4】 前記無機微粒子は、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$  のうちいずれかの微粒子であることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 に記載の光学材料。

【請求項 5】 光開始剤を含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の光学材料。

【請求項 6】 前記光開始剤は、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテルであることを特徴とする請求項 5 に記載の光学材料。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の光学材料を用いて形成されていることを特徴とする光学素子。

【請求項 8】 少なくとも 2 種類の分散の異なる材料からなる複数の層を積層した回折光学素子において、前記複数の層のうちの少なくとも一つの層が屈折率  $n_d > -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$ 、アッベ数  $\nu_d \leq 16$  の材料から成ることを特徴とする回折光学素子。

【請求項 9】 前記材料は、アッベ数  $\nu_d \leq 13$  の無機微粒子と有機高分子の混合物であることを特徴とする請求項 8 に記載の回折光学素子。

【請求項 10】 前記無機微粒子は、平均径が  $2 \sim 100 \text{ nm}$  であることを特徴とする請求項 9 に記載の回折光学素子。

【請求項 11】 前記無機微粒子は、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$  のうちいずれかの微粒子であることを特徴とする請求項 8 または請求項 9 に記載の回折光学素子。

【請求項 12】 請求項 10 に記載の光学素子、または請求項 8 ～ 11 いずれか 1 項に記載の回折光学素子を有することを特徴とする光学系。

【請求項 13】 撮影光学系であることを特徴とする請求項 12 に記載の光学系。

【請求項 14】 投影光学系であることを特徴とする請求項 12 に記載の光学系。

【請求項 15】 請求項 7 に記載の光学素子、または請求項 8 ～ 11 いずれか 1 項に記載の回折光学素子を有する光学系と、該光学系が形成する像を受ける固体撮像素子を備えることを特徴とする撮影装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学材料及びそれを用いた光学素子、光学系、撮影装置に関し、特に光の波長の違いによる屈折率の差（分散）が大きな光学材料及びその材料が好適に用いられる複数の層を積層した回折光学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より屈折系のみによって構成される光学系においては、分散特性の異なる硝材を組み合わせることによって色収差を減らしている。例えば、望遠鏡等の対物レンズでは分散の小さい硝材を正レンズ、分散の大きい硝材を負レンズとし、これらを組み合わせて用いることで軸上に現れる色収差を補正している。この為、レンズの構成、枚数が制限される場合や使用される硝材が限られている場合などでは、色収差を十分に補正することは出来ないことがあった。

【0003】

硝材の組み合わせにより色収差を減じる方法に対して、レンズ面やあるいは光学系の一部に回折作用を有する回折格子を設けた回折光学素子を用いて色収差を減じる方法が SPIE Vol. 1354 International Lens Design Conference (1990) 等の文献により開示されている。

これは、光学系中の屈折面と回折面とでは、ある基準波長の光線に対する色収差の出方が逆方向になるという物理現象を利用したものである。

さらに、このような回折光学素子は、その回折格子の周期的構造の周期を変化させることで非球面レンズ的な効果を持たせることができ、収差の低減に大きな効果がある。

#### 【0004】

ここで、屈折面と回折面の光線の偏向（折り曲げ）作用を比較すると、屈折面では1本の光線は屈折後も1本の光線であるのに対し、回折面では1本の光線が回折されると、各次数に光が複数に分かれてしまう。

そこで、レンズ系として回折光学素子を用いる場合には、使用波長領域の光束が特定次数（以後、段計次数とも言う）に集中するように格子構造を決定する必要がある。特定の次数に光が集中している場合では、それ以外の回折光の光線の強度は低いものとなり、強度が0の場合にはその回折光は存在しないものとなる。

そのため、この特長を発揮させるには、設計次数の光線の回折効率を十分に高くすることが必要になる。また、設計次数以外の回折次数をもった光線が存在する場合は、設計次数の光線とは異なる位置に結像することになるため、フレア光となる。

#### 【0005】

このような回折効率の低下を減少できるようにした従来技術に関する構成が、特開平9-127321号公報、特開平9-127322号公報、特開平11-044808号公報、特開平11-044810号公報等に提示されている。これらの公報に開示された例では、回折格子を構成する材料と格子厚を適切に選ぶことで、広い波長範囲で高い回折効率を有する構成となっている。

具体的には、基板上に複数の光学材料（層）を積層し、互いに異なる光学材料の境界面の少なくとも1つにレリーフパターン（階段形状、キノフォーム等）を形成して成る回折光学素子（積層型回折光学素子）を開示している。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】



ところで、上記した特開平9-127321号公報、特開平9-127322号公報、特開平11-044808号公報、特開平11-044810号公報のいずれのものにおいても、広い波長範囲で高い回折効率を有する構成を得るために、相対的に低分散の材料と高分散の材料の組み合わせを用いている。

#### 【0007】

具体的には、例えば特開平9-127321号公報の場合はBMS81 ( $n_d = 1.64$ ,  $\nu_d = 60.1$ : オハラ製) とプラスチック光学材料PC ( $n_d = 1.58$ ,  $\nu_d = 30.5$ : 帝人化成)、特開平9-127322号公報の場合はLaL14 ( $n_d = 1.6968$ ,  $\nu_d = 55.5$ : オハラ製)、アクリル樹脂 ( $n_d = 1.49$ ,  $\nu_d = 57.7$ )、Cytop ( $n_d = 1.34149$ ,  $\nu_d = 93.8$ : 旭硝子製)、PC ( $n_d = 1.58$ ,  $\nu_d = 30.5$ : 帝人化成)、特開平11-044808号公報及び特開平11-044810号公報の場合はC001 ( $n_d = 1.5250$ ,  $\nu_d = 50.8$ : 大日本インキ製)、プラスチック光学材料PC ( $n_d = 1.58$ ,  $\nu_d = 30.5$ : 帝人化成)、PS ( $n_d = 1.5918$ ,  $\nu_d = 31.1$ )、PMMA ( $n_d = 1.4917$ ,  $\nu_d = 57.4$ )、BMS81 ( $n_d = 1.64$ ,  $\nu_d = 60.1$ : オハラ製) 等を用いている。

#### 【0008】

発明者らが回折光学素子の光学性能を更に向上させることを目的として、光学材料として市販、もしくは研究開発されている光学材料を調べたところ、図1の様な分布となっていた。

上記した特開平9-127321号公報、特開平11-044808号公報等に記載の積層型回折光学素子の材料も、図1の分布内にあてはまる。

しかしながら、位相型の回折格子を設けた回折光学素子においては、光の入射角(画角)が大きい場合、その形状に起因して不要回折光が発生し、フレア光やゴーストとなるという問題が生じる。そのため画角を広げるには、従来の光学材料よりもより分散の大きな材料を用いて、積層型回折光学素子の回折部分の厚み(回折格子の高さの和)を極力薄くすることが必要となる。

発明者らは特開2001-74901号公報において、低屈折率高分散材料の提案をしているが、更にアッペ数の小さな(分散の大きな)材料を用いることを

考えた場合、有機物のみでは着色が大きくなり、光学材料として用いるには困難が伴う。

### 【0009】

そこで、本発明は、従来にない分散の大きな光学材料を提供することを第1の目的とする。そして、この材料を用いることによって、不要回折光の発生を抑制し、良好な光学性能の回折光学素子、光学系、撮影装置等を実現することを第2の目的とする。

### 【0010】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、つぎの(1)～(15)のように構成した光学材料及びそれを用いた光学素子、光学系、撮影装置を提供するものである。

(1) 屈折率  $n_d > -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$ 、アッベ数  $\nu_d \leq 16$  であることを特徴とする光学材料。

(2) アッベ数  $\nu_d \leq 13$  の無機微粒子と有機高分子の混合物であることを特徴とする上記(1)に記載の光学材料。

(3) 前記無機微粒子は、平均径が  $2 \sim 100 \text{ nm}$  であることを特徴とする上記(2)に記載の光学材料。

(4) 前記無機微粒子は、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$  のうちいずれかの微粒子であることを特徴とする上記(2)または上記(3)に記載の光学材料。

(5) 光開始剤を含むことを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の光学材料。

(6) 前記光開始剤は、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンであることを特徴とする上記(5)に記載の光学材料。

(7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の光学材料を用いて形成されていることを特徴とする光学素子。

(8) 少なくとも2種類の分散の異なる材料からなる複数の層を積層した回折光学素子において、前記複数の層のうちの少なくとも一つの層が屈折率  $n_d > -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$ 、アッベ数  $\nu_d \leq 16$  の材料から成ることを

特徴とする回折光学素子。

(9) 前記材料は、アッペ数  $\nu_d \leq 13$  の無機微粒子と有機高分子の混合物であることを特徴とする上記(8)に記載の回折光学素子。

(10) 前記無機微粒子は、平均径が  $2 \sim 100 \text{ nm}$  であることを特徴とする上記(9)に記載の回折光学素子。

(11) 前記無機微粒子は、 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  のうちいずれかの微粒子であることを特徴とする上記(8)または上記(9)に記載の回折光学素子。

(12) 上記(10)に記載の光学素子、または上記(8)～(11)のいずれかに記載の回折光学素子を有することを特徴とする光学系。

(13) 撮影光学系であることを特徴とする上記(12)に記載の光学系。

(14) 投影光学系であることを特徴とする上記(12)に記載の光学系。

(15) 上記(7)に記載の光学素子、または上記(8)～(11)のいずれかに記載の回折光学素子を有する光学系と、該光学系が形成する像を受ける固体撮像素子を備えることを特徴とする撮影装置。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

上記したように、光学材料として分散の大きな材料 ( $n_d > 1.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$ ,  $\nu_d \leq 16$ ) を回折光学素子に用いることにより、素子への入射角が大きくなった際の不要回折光の発生、換言すれば、必要な光から見た光損失を少なくすることが可能となるが、それは発明者らのつぎのような知見に基づくものである。

#### 【0012】

発明者らは調査検討の結果、無機酸化物において、アッペ数が小さい(分散が大きい)物質があることを見出した。

これらの物質の具体的なものとして、 $\text{TiO}_2$  ( $n_d$ ,  $\nu_d = 2.2652, 11.8$ ),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $n_d$ ,  $\nu_d = 2.367, 14.0$ ),  $\text{ITO}$  ( $n_d$ ,  $\nu_d = 1.8581, 5.53$ ),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $n_d$ ,  $\nu_d = 2.2178, 13.4$ ),  $\text{BaTiO}_3$  ( $n_d$ ,  $\nu_d = 2.4362, 11.3$ ) 等を挙げることができる。

## 【0013】

これらは通常、反射防止膜を構成する材料であり、回折光学素子に用いた例は存在しない。そのため、まず、発明者らは真空成膜して形状を整えることにより、分散が更に大きい高分散な高屈折率の領域を使用し、性能の向上が可能であることを見出した。

また、上記したアッペ数が小さい金属酸化物の微粒子を含んだ混合物はプロセスが容易な点から、これらを用いることによって容易かつ短時間に屈折率  $n_d > -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$ 、アッペ数  $\nu_d \leq 16$  の層を有する回折光学素子を実現することを可能とした。

## 【0014】

## 【実施例】

以下に本発明の実施例について説明する。

## [実施例1]

平均粒径 10 nm の  $TiO_2$  微粒子を 10 w % 分散（散在）させたクロロホルム溶液 100 g に、N-ビニルカルバゾール（東京化成工業製）12 g と光開始剤 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン 0.15 g とを添加した後、クロロホルムを減圧して除去したものを UV 硬化前駆体 A とした。

## 【0015】

図 2 に示す様に、金型上に上記 UV 硬化前駆体 A をのせ、そこにガラス（BK 7）の平板で押さえ込み、型ごと 70℃ に保った状態で UV 露光機（EX 250：HOYA-SCHOTT 社製）で 20000 mJ/cm<sup>2</sup>（100 mW/cm<sup>2</sup> 200 秒）照射した。その後、離型して回折素子形状（回折素子 I）を作製した。

また、同一の条件の UV 照射条件で作成した UV 硬化前駆体 A の硬化物の光学特性は（ $n_d$ ,  $\nu_d = 1.824, 15.1$ ）であった。

## 【0016】

そして、もう一つの物質として光学特性が（ $n_d$ ,  $\nu_d = 1.513, 51.0$ ）の光硬化樹脂を図 3 に示す様に金型に流しこみ、ガラス（BK 7）で押さえ込み、UV 露光機（EX 250：HOYA-SCHOTT 社製）で 3000 mJ/cm<sup>2</sup>

cm<sup>2</sup>照射した後、離型して回折素子形状（回折素子 I I）を作製した。

回折素子 I と回折素子 I I に反射防止膜を成膜した後、組み合わせ、図 4 に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは 80 μm である。

このようにして作製した回折部分の総厚は 9.89 μm となる。

#### 【0017】

図 5 に入射角度 0° における設計波長（ここでは +1 次）の回折光の回折効率を示す。400～700 nm の領域において回折効率 95% 以上になっており良好な値を示す。また、図 6 に入射角度を変化させた時の光の損失率を示す。入射角 10° で 3.27% となり、良好な値を示す。

#### 【0018】

（比較例 1）

図 7 に示す様に金型上に光開始剤 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル 1% 添加した N-ビニルカルバゾール（東京化成工業製）をのせ、そこにガラス（BK7）の平板で押さえ込み、型ごと 70℃ に保った状態で UV 露光機（EX250:HOYA-SCHOTT 社製）で 20000 mJ/cm<sup>2</sup>（100 mW/cm<sup>2</sup> 200 秒）照射した。その後、離型して回折素子形状（回折素子 I）を作製した。

また、同一の条件の UV 照射条件で作成した硬化物の光学特性は（n<sub>d</sub>, ν<sub>d</sub>=1.702, 17.4）であった。

#### 【0019】

そして、もう一つの物質として光学特性が（n<sub>d</sub>, ν<sub>d</sub>=1.513, 51.0）の光硬化樹脂を図 3 に示す様に金型に流しこみ、ガラス（BK7）で押さえ込み、UV 露光機（EX250:HOYA-SCHOTT 社製）で 3000 mJ/cm<sup>2</sup>照射した後、離型して回折素子形状（回折素子 I I）を作製した。

回折素子 I と回折素子 I I に反射防止膜を成膜した後、組み合わせ図 8 に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは 80 μm である。

回折部分の総厚は 11.86 μm となる。

## 【0020】

図9に入射角度 $0^{\circ}$ における設計次数の回折光の回折効率を示す。400～700nmの領域において95%以上になっており実施例1とほとんど変化がない。図10に入射角度を変化させた時の光の損失率を示す。入射角 $10^{\circ}$ で3.52%となり、実施例1の3.27%の損失率に較べ大きな値を示す。

## 【0021】

## [実施例2]

平均粒径10nmの $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 微粒子を10w%分散させたクロロホルム溶液に、100gN-ビニルカルバゾール（東京化成工業製）12gと光開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン0.15gとを添加した後、クロロホルムを減圧して除去したものをUV硬化前駆体Bとした。

## 【0022】

図11に示す様に金型上に上記UV硬化前駆体Bをのせ、そこにガラス（BK7）の平板で押さえ込み、型ごと $70^{\circ}\text{C}$ に保った状態でUV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で $20000\text{mJ}/\text{cm}^2$ （ $100\text{mW}/\text{cm}^2$  200秒）照射した。その後、離型して回折素子形状（回折素子I）を作製した。

また、同一の条件のUV照射条件で作成したUV硬化前駆体Bの硬化物の光学特性は（ $n_d$ ,  $\nu_d=1.850$ ,  $16.0$ ）であった。

## 【0023】

そして、もう一つの物質として光学特性が（ $n_d$ ,  $\nu_d=1.513$ ,  $51.0$ ）の光硬化樹脂を図3に示す様に金型に流しこみ、ガラス（BK7）で押さえ込み、UV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した後、離型して回折素子形状（回折素子II）を作製した。

回折素子Iと回折素子IIに反射防止膜を成膜した後、組み合わせ、図12に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは $80\mu\text{m}$ である。このようにして作製した回折部分の総厚は $10.41\mu\text{m}$ となる。

## 【0024】

図13に入射角度 $0^{\circ}$ における設計次数の回折光の回折効率を示す。400～

700 nm の領域において 95% 以上になっており良好な値を示す。また、図 14 に入射角度を変化させた時の光の損失率を示す。入射角  $10^\circ$  で 3.46% となり、良好な値を示す。

#### 【0025】

##### [実施例 3]

平均粒径 10 nm の  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  微粒子を 10 w% 分散させたクロロホルム溶液に、130 g N-ビニルカルバゾール（東京化成工業製）12 g と光開始剤 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン 0.15 g とを添加した後、クロロホルムを減圧して除去したものを UV 硬化前駆体 C とした。

#### 【0026】

図 15 に示す様に金型上に上記 UV 硬化前駆体 B をのせ、そこにガラス（BK7）の平板で押さえ込み、型ごと  $70^\circ\text{C}$  に保った状態で UV 露光機（EX250：HOYA-SCHOTT 社製）で  $20000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ （ $100\text{ mW}/\text{cm}^2$  200 秒）照射した。その後、離型して回折素子形状（回折素子 I）を作製した。

また、同一の条件の UV 照射条件で作成した UV 硬化前駆体 C の硬化物の光学特性は（ $n_d$ ,  $\nu_d = 1.824$ ,  $15.9$ ）であった。

#### 【0027】

そして、も一つの物質として光学特性が（ $n_d$ ,  $\nu_d = 1.513$ ,  $51.0$ ）の光硬化樹脂を図 3 に示す様に金型に流しこみ、ガラス（BK7）で押さえ込み、UV 露光機（EX250：HOYA-SCHOTT 社製）で  $3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$  照射した後、離型して回折素子形状（回折素子 II）を作製した。

回折素子 I と回折素子 II に反射防止膜を成膜した後、組み合わせ図 16 に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは  $80\text{ }\mu\text{m}$  である。このようにして作製した回折部分の総厚は  $9.72\text{ }\mu\text{m}$  となる。

#### 【0028】

図 17 に入射角度  $0^\circ$  における設計次数の回折光の回折効率を示す。400～700 nm の領域において 95% 以上になっており良好な値を示す。また、図 18 に入射角度を変化させた時の光の損失率を示す。入射角  $10^\circ$  で 3.22% と

なり、良好な値を示す。

#### 【0029】

##### [実施例4]

平均粒径10nmのBaTiO<sub>3</sub>微粒子を10w%分散させたクロロホルム溶液に、100gN-ビニルカルバゾール（東京化成工業製）12gと光開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン0.15gとを添加した後、クロロホルムを減圧して除去したものをUV硬化前駆体Dとした。

#### 【0030】

図19に示す様に金型上に上記UV硬化前駆体Dをのせ、そこにガラス（BK7）の平板で押さえ込み、型ごと70℃に保った状態でUV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で20000mJ/cm<sup>2</sup>（100mW/cm<sup>2</sup> 200秒）照射した。その後、離型して回折素子形状（回折素子I）を作製した。

また、同一の条件のUV照射条件で作成したUV硬化前駆体Dの硬化物の光学特性は（n<sub>d</sub>, ν<sub>d</sub>=1.867, 14.7）であった。

#### 【0031】

そして、もう一つの物質として光学特性が（n<sub>d</sub>, ν<sub>d</sub>=1.513, 51.0）の光硬化樹脂を図3に示す様に金型に流しこみ、ガラス（BK7）で押さえ込み、UV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で3000mJ/cm<sup>2</sup>照射した後、離型して回折素子形状（回折素子II）を作製した。

回折素子Iと回折素子IIに反射防止膜を成膜した後、組み合わせ図20に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは80μmである。このようにして作製した回折部分の総厚は8.50μmとなる。

#### 【0032】

図21に入射角度0°における設計次数の回折光の回折効率を示す。400～700nmの領域において95%以上になっており良好な値を示す。図22に入射角度を変化させた時の光の損失率を示す。入射角10°で2.95%となり、良好な値を示す。

#### 【0033】



## 〔実施例 5〕

図 23 に示す様な金型上に 1 % 光開始剤 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテルを添加したメタクリル酸メチルをのせ、ガラス (BK7) で押さえ込み、UV 露光機 (EX250:HOYA-SCHOTT 社製) で  $3000 \text{ mJ/cm}^2$  照射した後、離型して PMMA による回折素子形状 I 型を作製した。

## 【0034】

その後、真空度  $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  で  $\text{TiO}_2$  を  $4 \mu\text{m}$  成膜した。その後、研磨することによりニュートン線 1 本以下の平面にした後、シランカップリング剤によりガラス板に接着させた。その後、メチルイソブチルケトン溶媒につけることにより、硬化した PMMA を溶解させ、 $\text{TiO}_2$  の回折素子形状 (回折素子 I) を作製した。同一の条件で作成した  $\text{TiO}_2$  の光学特性は ( $n_d$ ,  $\nu_d = 2.265$ ,  $12.6$ ) であった。

## 【0035】

そして、もう一つの物質として光学特性が ( $n_d$ ,  $\nu_d = 1.513$ ,  $51.0$ ) の光硬化樹脂を図 3 に示す様に金型に流しこみ、ガラス (BK7) で押さえ込み、UV 露光機 (EX250:HOYA-SCHOTT 社製) で  $3000 \text{ mJ/cm}^2$  照射した後、離型して回折素子形状 (回折素子 II) を作製した。

回折素子 I と回折素子 II に反射防止膜を成膜した後、組み合わせ図 24 に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは  $80 \mu\text{m}$  である。このようにして作製した回折部分の総厚は  $7.80 \mu\text{m}$  となる。

## 【0036】

図 25 に入射角度  $0^\circ$  における設計次数の回折光の回折効率を示す。  $400 \sim 700 \text{ nm}$  の領域において 95 % 以上になっており良好な値を示す。また、図 26 に入射角度を変化させた時の光の損失率を示す。入射角  $10^\circ$  で 3.06 % となり、良好な値を示す。

## 【0037】

## 〔実施例 6〕

図 27 に示す様な金型上に 1 % 光開始剤 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテルを添加したメタクリル酸メチルをのせ、ガラス (BK7) で押さ

え込み、UV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で3000 mJ/cm<sup>2</sup>照射した後、離型してPMMAによる回折素子形状I型を作製した。

#### 【0038】

その後、真空度 $2 \times 10^{-4}$  PaでNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を4 μm成膜した。その後、研磨することによりニュートン線1本以下の平面にした後、シランカップリング剤によりガラス板に接着させた。その後、メチルイソブチルケトン溶媒につけることにより、硬化したPMMAを溶解させ、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>用の回折素子形状（回折素子I）を作製した。同一の条件で作成したNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の光学特性は（ $n_d$ ,  $\nu_d$ =2.367, 14.6）であった。

#### 【0039】

そして、もう一つの物質として光学特性が（ $n_d$ ,  $\nu_d$ =1.513, 51.0）の光硬化樹脂を図3に示す様に金型に流しこみ、ガラス（BK7）で押さえ込み、UV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で3000 mJ/cm<sup>2</sup>照射した後、離型して回折素子形状（回折素子II）を作製した。

回折素子Iと回折素子IIに反射防止膜を成膜した後、組み合わせ図28に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは80 μmである。このようにして作製した回折部分の総厚は8.81 μmとなる。

#### 【0040】

図29に入射角度0°における設計次数の回折光の回折効率を示す。400～700 nmの領域において95%以上になっており良好な値を示す。また、図30に入射角度を変化させた時の光の損失率を示す。入射角10°で3.00%となり、良好な値を示す。

#### 【0041】

##### [実施例7]

図31に示す様な金型上に1%光開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを添加したメタクリル酸メチルをのせ、ガラス（BK7）で押さえ込み、UV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で3000 mJ/cm<sup>2</sup>照射した後、離型してPMMAによる回折素子形状I型を作製した。

#### 【0042】

その後、真空度  $2 \times 10^{-4}$  Pa で  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  を  $4 \mu\text{m}$  成膜した。その後、研磨することによりニュートン線 1 本以下の平面にした後、シランカップリング剤によりガラス板に接着させた。その後、メチルイソブチルケトン溶媒につけることにより、硬化した PMMA を溶解させ、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$  用の回折素子形状（回折素子 I）を作製した。同一の条件で作成した  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  の光学特性は（ $n_d$ ,  $\nu_d = 2.218, 14.2$ ）であった。

#### 【0043】

そして、もう一つの物質として光学特性が（ $n_d$ ,  $\nu_d = 1.513, 51.0$ ）の光硬化樹脂を図 3 に示す様に金型に流しこみ、ガラス（BK7）で押さえ込み、UV 露光機（EX250：HOYA-SCHOTT 社製）で  $3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  照射した後、離型して回折素子形状（回折素子 II）を作製した。

回折素子 I と回折素子 II に反射防止膜を成膜した後、組み合わせ図 3 2 に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは  $80 \mu\text{m}$  である。このようにして作製した回折部分の総厚は  $7.63 \mu\text{m}$  となる。

#### 【0044】

図 3 3 に入射角度  $0^\circ$  における設計次数の回折光の回折効率を示す。400～700 nm の領域において 93% 以上になっており良好な値を示す。また、図 3 4 に入射角度を変化させた時の光の損失率を示す。入射角  $10^\circ$  で 3.20% となり、良好な値を示す。

#### 【0045】

##### 〔実施例 8〕

図 3 5 に示す様な金型上に 1% 光開始剤 1-ヒドロキシーシクロヘキシルフェニルエーテルを添加したメタクリル酸メチルをのせ、ガラス（BK7）で押さえ込み、UV 露光機（EX250：HOYA-SCHOTT 社製）で  $3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  照射した後、離型して PMMA による回折素子形状 I 型を作製した。

#### 【0046】

その後、真空度  $2 \times 10^{-4}$  Pa で  $\text{BaTiO}_3$  を  $4 \mu\text{m}$  成膜した。その後、研磨することによりニュートン線 1 本以下の平面にした後、シランカップリング剤によりガラス板に接着させた。その後、メチルイソブチルケトン溶媒につけるこ

とにより、硬化したPMMAを溶解させ、BaTiO<sub>3</sub>用の回折素子形状（回折素子I）を作製した。同一の条件で作成したBaTiO<sub>3</sub>の光学特性は（ $n_d$ ,  $\nu_d=2.436, 12.4$ ）であった。

#### 【0047】

そして、もう一つの物質として光学特性が（ $n_d$ ,  $\nu_d=1.513, 51.0$ ）の光硬化樹脂を図3に示す様に金型に流しこみ、ガラス（BK7）で押さえ込み、UV露光機（EX250：HOYA-SCHOTT社製）で3000mJ/cm<sup>2</sup>照射した後、離型して回折素子形状（回折素子II）を作製した。

回折素子Iと回折素子IIに反射防止膜を成膜した後、組み合わせ図36に示す様な積層型回折光学素子を作製した。それぞれの格子間ピッチは80μmである。このようにして作製した回折部分の総厚は6.33μmとなる。

#### 【0048】

図37に入射角度0°における設計次数の回折光の回折効率を示す。400～700nmの領域において95%以上になっており良好な値を示す。また、図38に入射角度を変化させた時の光の損失率を示す。入射角10°で3.20%となり、良好な値を示す。

#### 【0049】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、分散の大きな光学材料が実現できる。また、入射角が大きくなった際の光損失を抑えた高性能な回折光学素子可以实现できる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

従来の光学材料における光学ガラス、ポリマーの屈折率、アッベ数分布を示す図。

##### 【図2】

本発明の実施例1における光学素子の成形材料としてUV硬化前駆体Aを用いてUV硬化成形をする際の説明図。

##### 【図3】

本発明の各実施例における（ $n_d$ ,  $\nu_d=1.513, 51.0$ ）の光硬化樹脂

の光重合成形を説明するための図。

【図 4】

実施例 1 において U V 硬化前駆体 A の硬化物を用いた多層回折光学素子を示す図。

【図 5】

実施例 1 において作製された多層回折光学素子における、入射角度  $0^\circ$  の 1 次回折光強度を示す図。

【図 6】

実施例 1 において入射角度を変異させた際の、1 次回折光強度の低下比率、（光損失率）を示す図。

【図 7】

比較例 1 における光学素子の成形材料として P V C Z を U V 硬化成形する際の説明図。

【図 8】

比較例 1 において P V C Z を用いた多層回折光学素子を示す図。

【図 9】

比較例 1 において作製された多層回折光学素子における、入射角度  $0^\circ$  の 1 次回折光強度を示す図。

【図 1 0】

比較例 1 において入射角度を変異させた際の、1 次回折光強度の低下比率、（光損失率）を示す図。

【図 1 1】

本発明の実施例 2 における光学素子の成形材料として U V 硬化前駆体 B を用いて U V 硬化成形をする際の説明図。

【図 1 2】

実施例 2 において U V 硬化前駆体 B の硬化物を用いた多層回折光学素子を示す図。

【図 1 3】

実施例 2 において作製された多層回折光学素子における、入射角度  $0^\circ$  の一次

回折光強度を示す図。

【図 1 4】

実施例 2 において入射角度を変異させた際の、1 次回折光強度の低下比率、（光損失率）を示す図。

【図 1 5】

本発明の実施例 3 における光学素子の成形材料として UV 硬化前駆体 C を用いて UV 硬化成形をする際の説明図。

【図 1 6】

実施例 3 において UV 硬化前駆体 C の硬化物を用いた多層回折光学素子を示す図。

【図 1 7】

実施例 3 において作製された多層回折光学素子における、入射角度  $0^\circ$  の 1 次回折光強度を示す図。

【図 1 8】

実施例 3 における入射角度を変異させた際の、1 次回折光強度の低下比率、（光損失率）を示す図。

【図 1 9】

本発明の実施例 4 における光学素子の成形材料として UV 硬化前駆体 D を用いて UV 硬化成形をする際の説明図。

【図 2 0】

実施例 4 において UV 硬化前駆体 D の硬化物を用いた多層回折光学素子を示す図。

【図 2 1】

実施例 4 において作製された多層回折光学素子における、入射角度  $0^\circ$  の 1 次回折光強度を示す図。

【図 2 2】

実施例 4 において入射角度を変異させた際の、1 次回折光強度の低下比率、（光損失率）を示す図。

【図 2 3】

本発明の実施例 5 において  $\text{TiO}_2$  による回折格子 I を作成をする際の説明図

。

【図 2 4】

実施例 5 において  $\text{TiO}_2$  を用いた多層回折光学素子を示す図。

【図 2 5】

実施例 5 において作製された多層回折光学素子における、入射角度  $0^\circ$  の 1 次回折光強度を示す図。

【図 2 6】

実施例 5 において入射角度を変異させた際の、1 次回折光強度の低下比率、（光損失率）を示す図。

【図 2 7】

本発明の実施例 6 における  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  による回折格子 I を作成をする際の説明図

。

【図 2 8】

実施例 6 において  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を用いた多層回折光学素子を示す図。

【図 2 9】

実施例 6 において作製された多層回折光学素子における、入射角度  $0^\circ$  の 1 次回折光強度を示す図。

【図 3 0】

実施例 6 において入射角度を変異させた際の、1 次回折光強度の低下比率、（光損失率）を示す図。

【図 3 1】

本発明の実施例 7 において  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  による回折格子 I を作成をする際の説明図

。

【図 3 2】

実施例 7 において  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  を用いた多層回折光学素子を示す図。

【図 3 3】

実施例 7 において作製された多層回折光学素子における、入射角度  $0^\circ$  の 1 次回折光強度を示す図。

**【図 3 4】**

実施例 7 において入射角度を変異させた際の、1 次回折光強度の低下比率、（光損失率）を示す図。

**【図 3 5】**

本発明の実施例 8 において B a T i O<sub>3</sub> による回折格子 I を作成をする際の説明図。

**【図 3 6】**

実施例 8 において B a T i O<sub>3</sub> を用いた多層回折光学素子を示す図。

**【図 3 7】**

実施例 8 において作製された多層回折光学素子における、入射角度 0° の 1 次回折光強度を示す図。

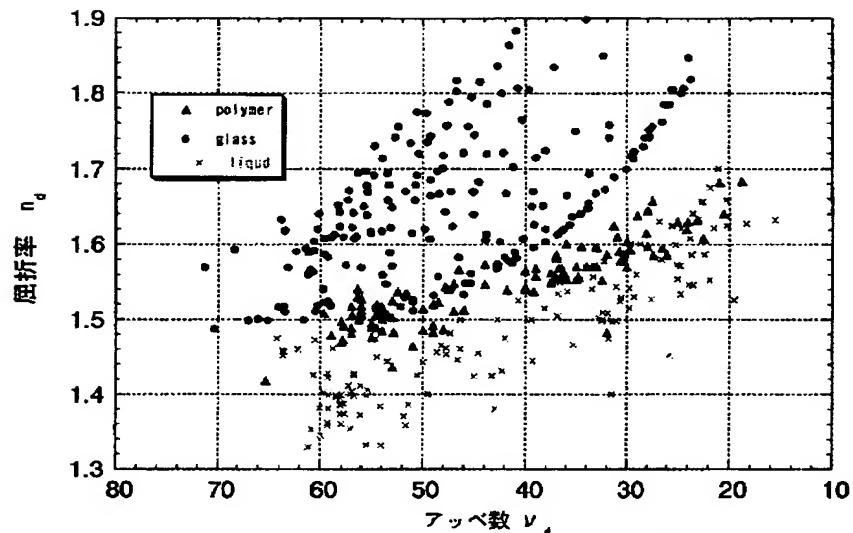
**【図 3 8】**

実施例 8 において入射角度を変異させた際の、1 次回折光強度の低下比率、（光損失率）を示す図。



【書類名】 図面

【図 1】



光学ガラス、ポリマーの屈折率、アッベ数分布

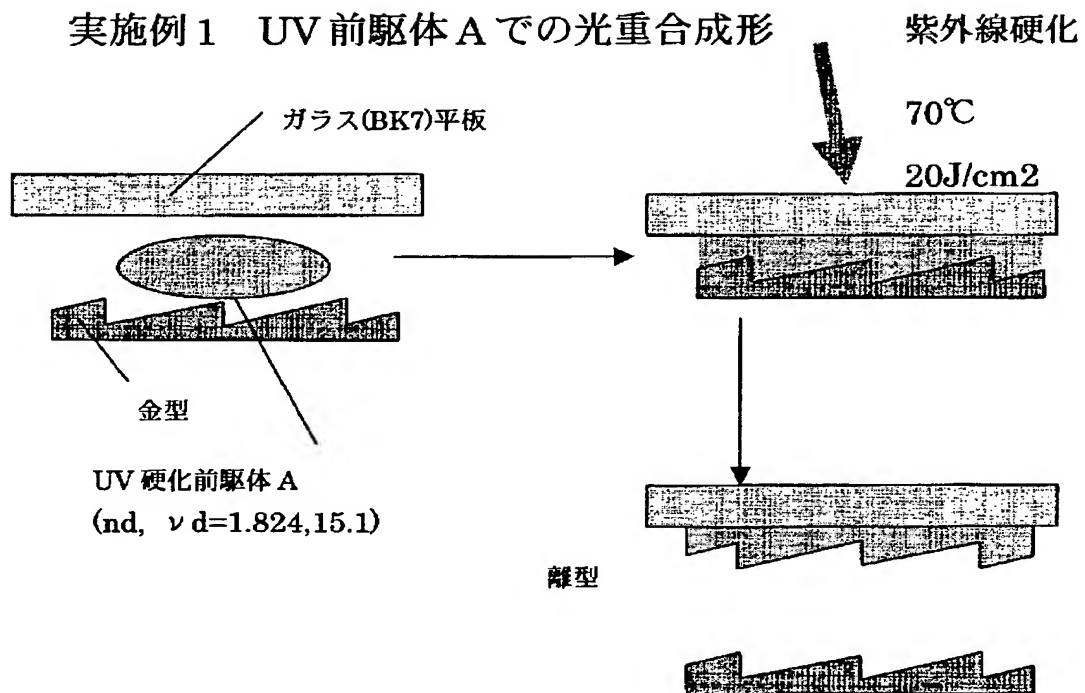
.

.

.

.

【図 2】



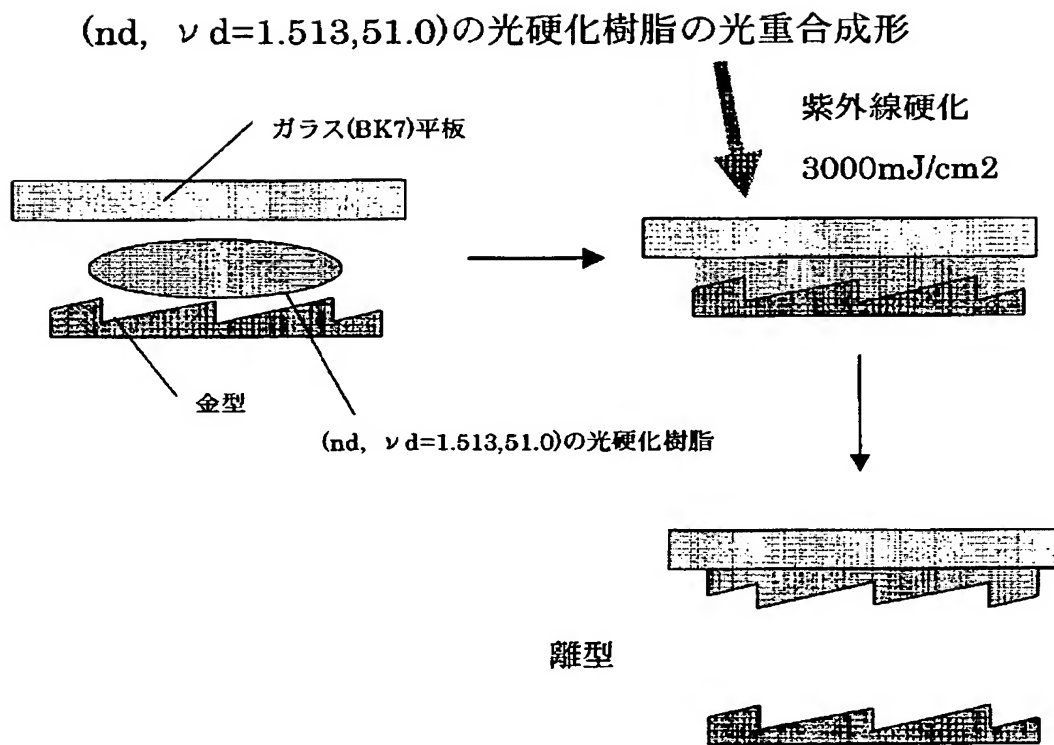
・

・

・

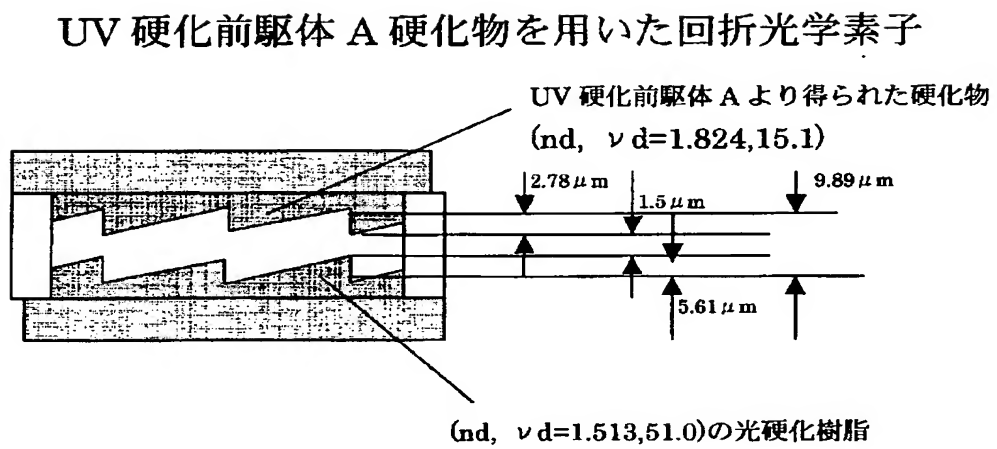
・

【図 3】





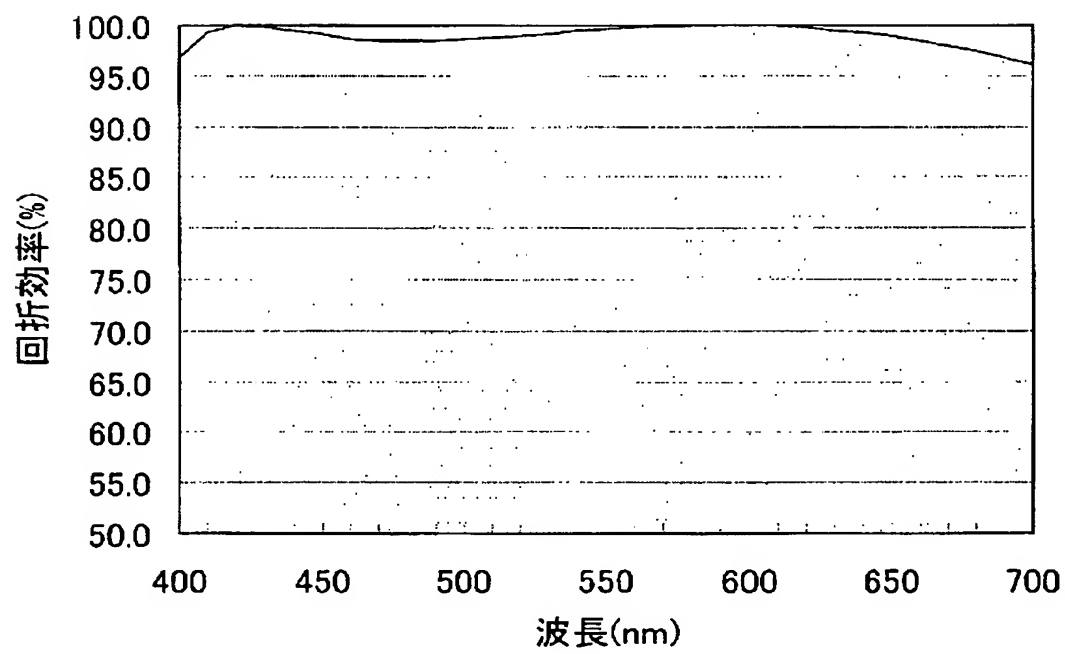
【図 4】







【図 5】



実施例 1 の多層光学素子の回折効率

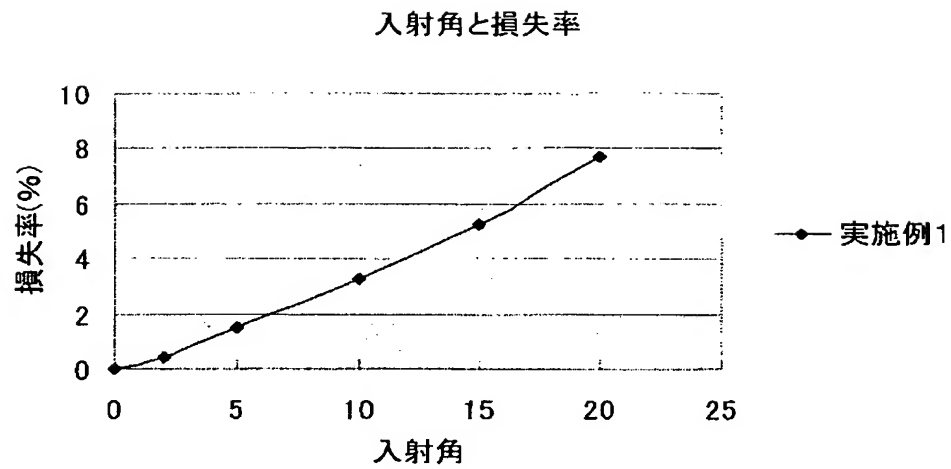
.

.

.

.

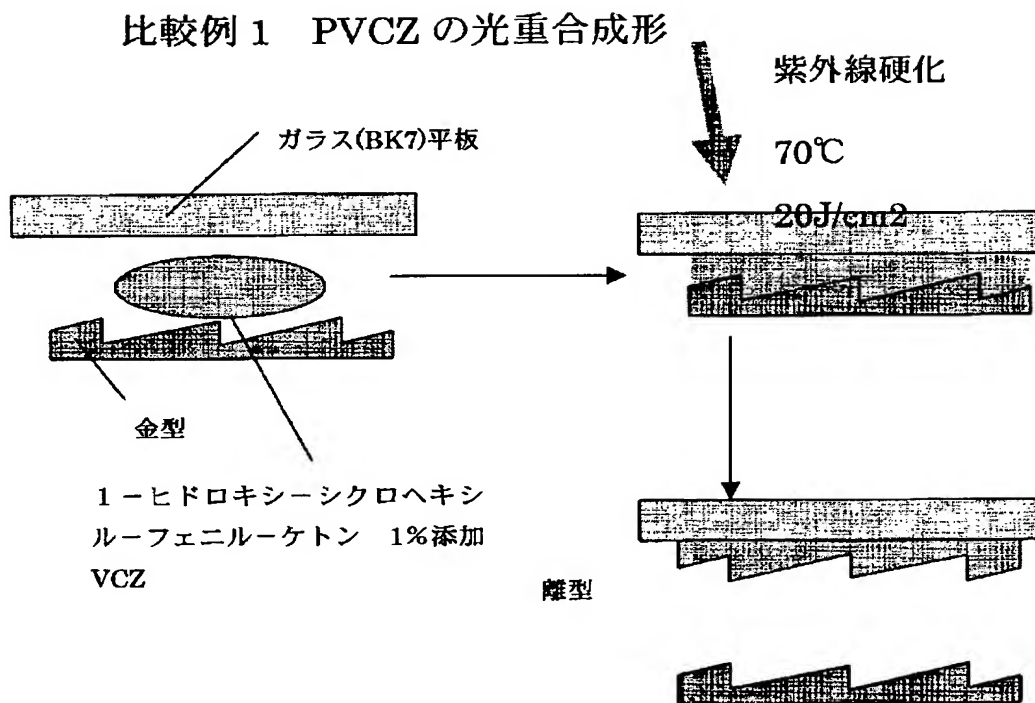
【図 6】



実施例 1 の入射角と光損失率の相関



【図 7】



.

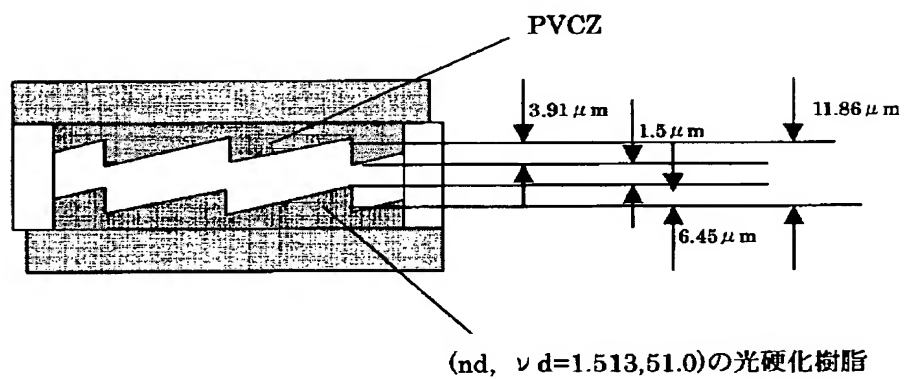
.

.

.

【図 8】

## 比較例 1 PVCZ を用いた多層回折光学素子



.

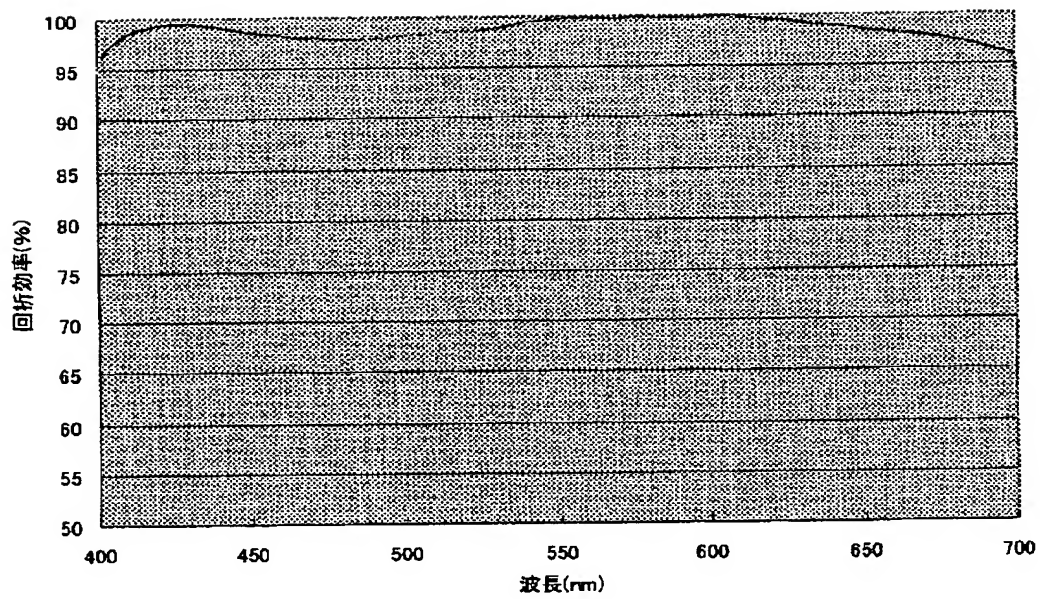
.

.

.



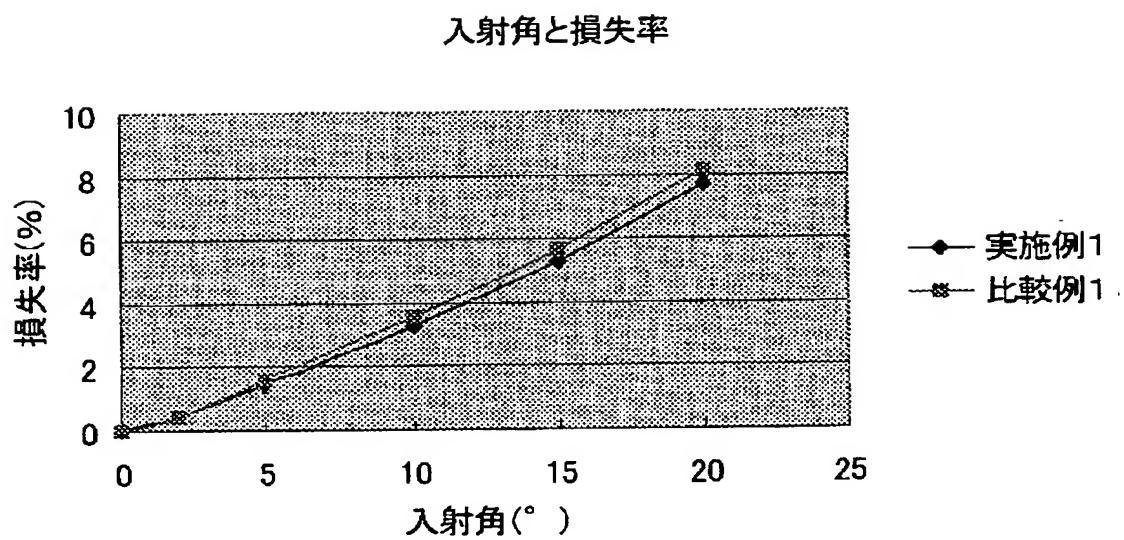
【図 9】



比較例 1 の多層光学素子の回折効率



【図 10】



比較例 1 の入射角と光損失の相関

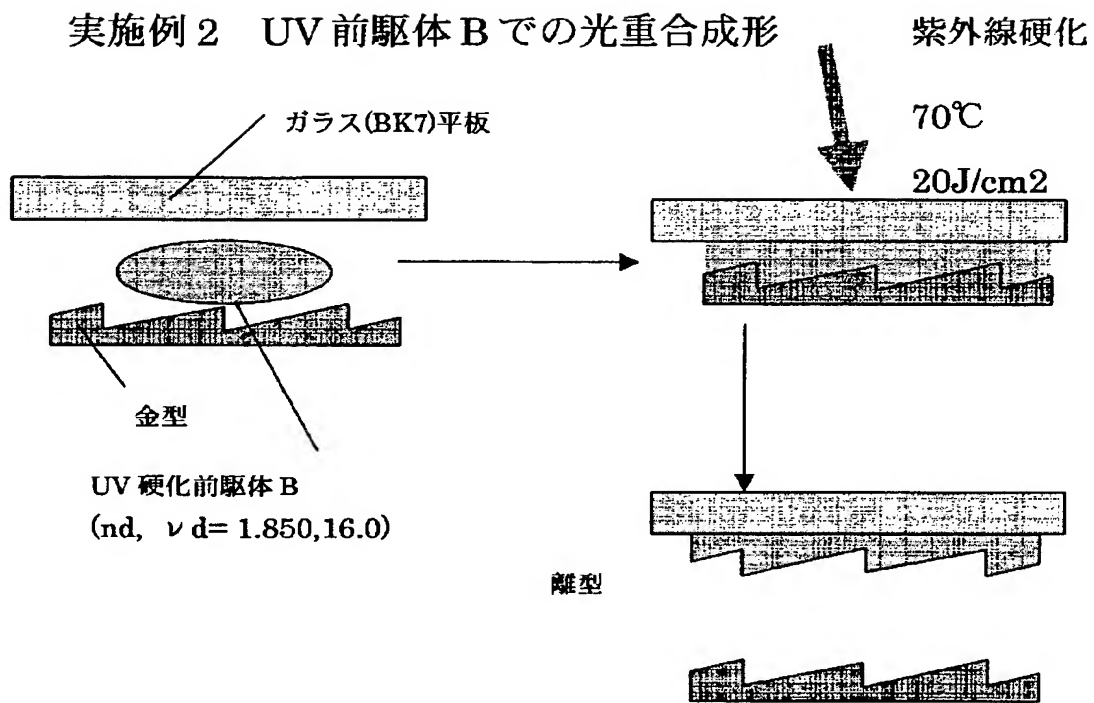
.

.

.

.

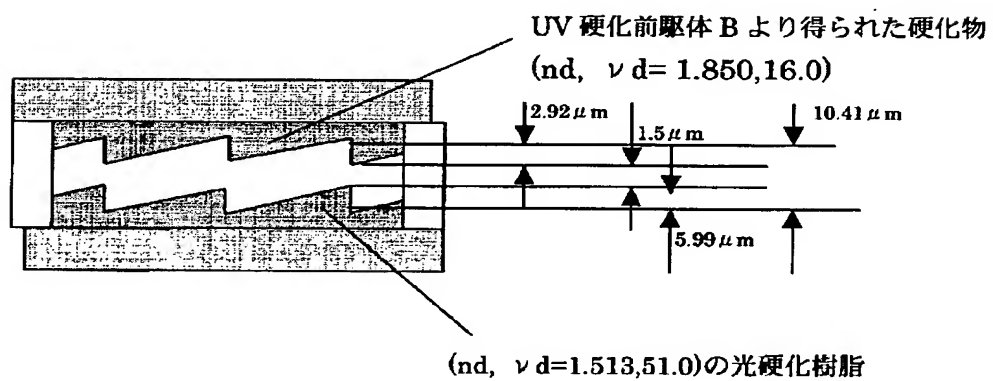
【図 11】





【図 12】

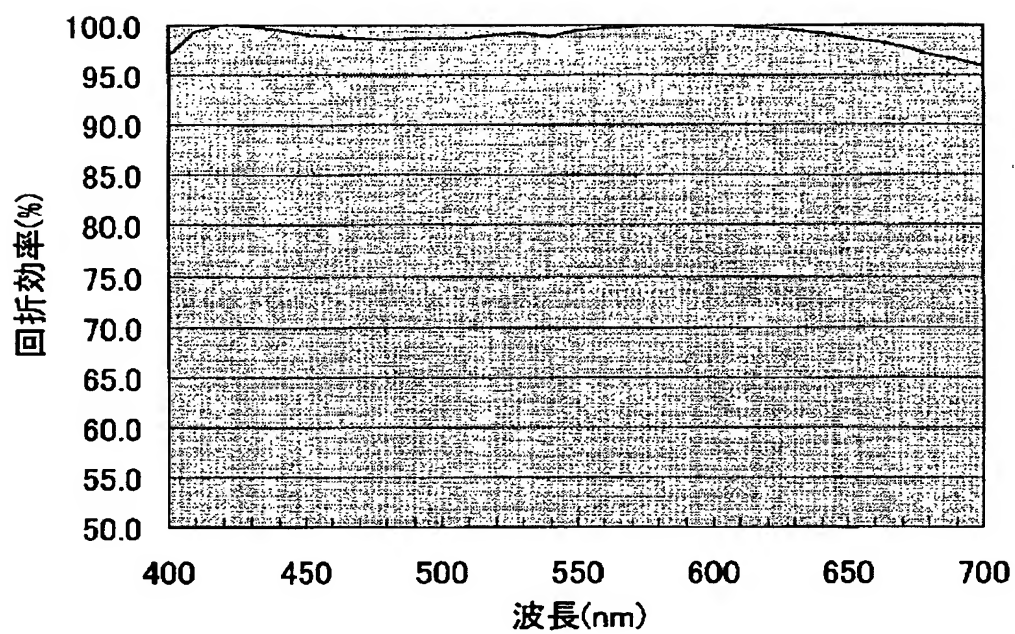
## UV 硬化前駆体 B 硬化物を用いた回折光学素子







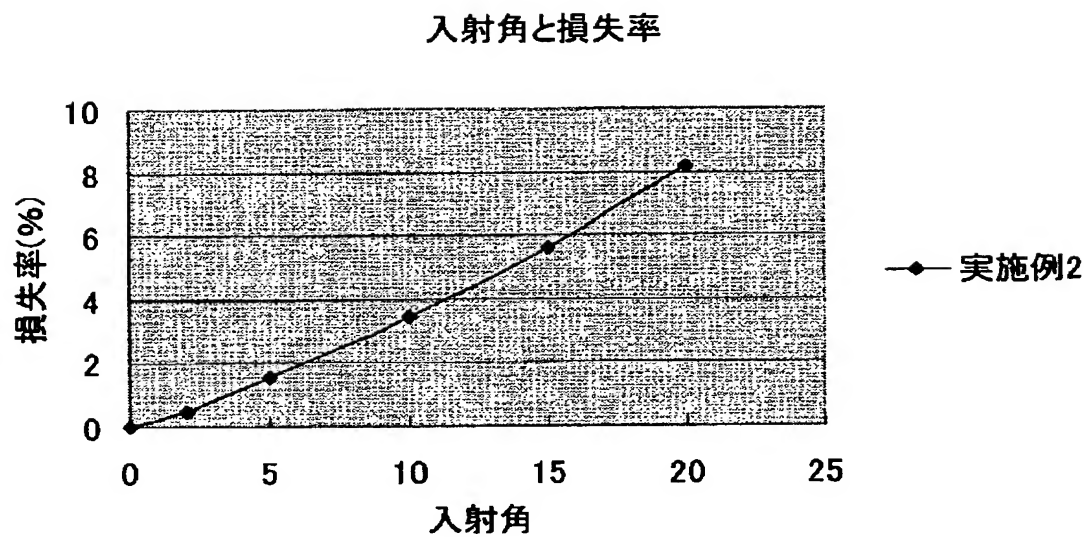
【図 13】



実施例 2 の多層光学素子の回折効率



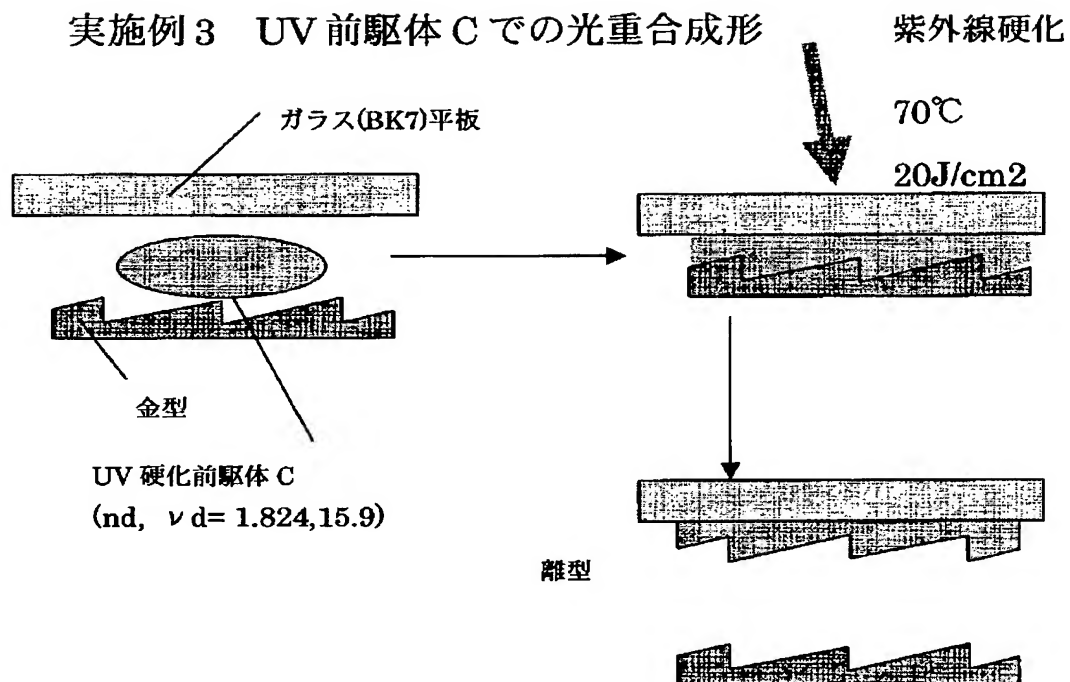
【図 14】



実施例 2 の入射角と光損失の相関



【図 15】



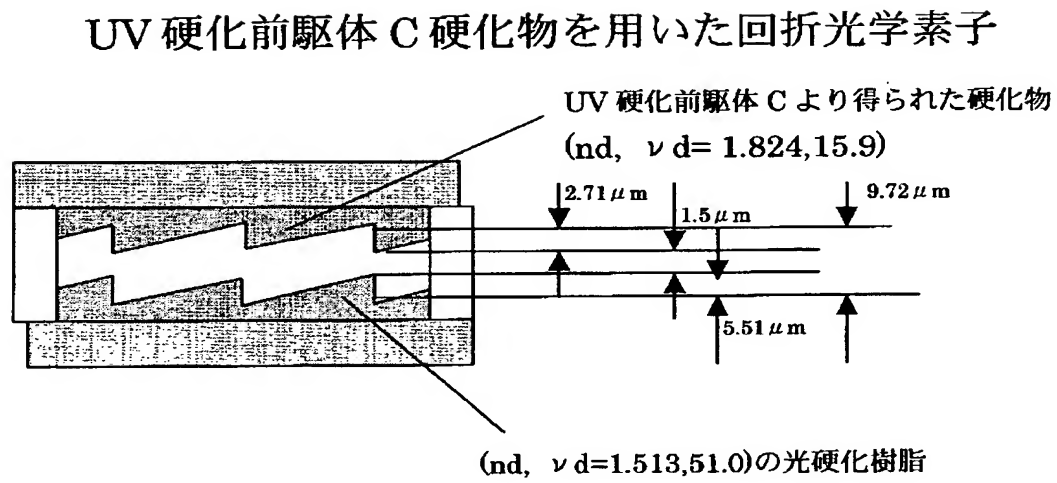
.

.

.

.

【図 16】



.

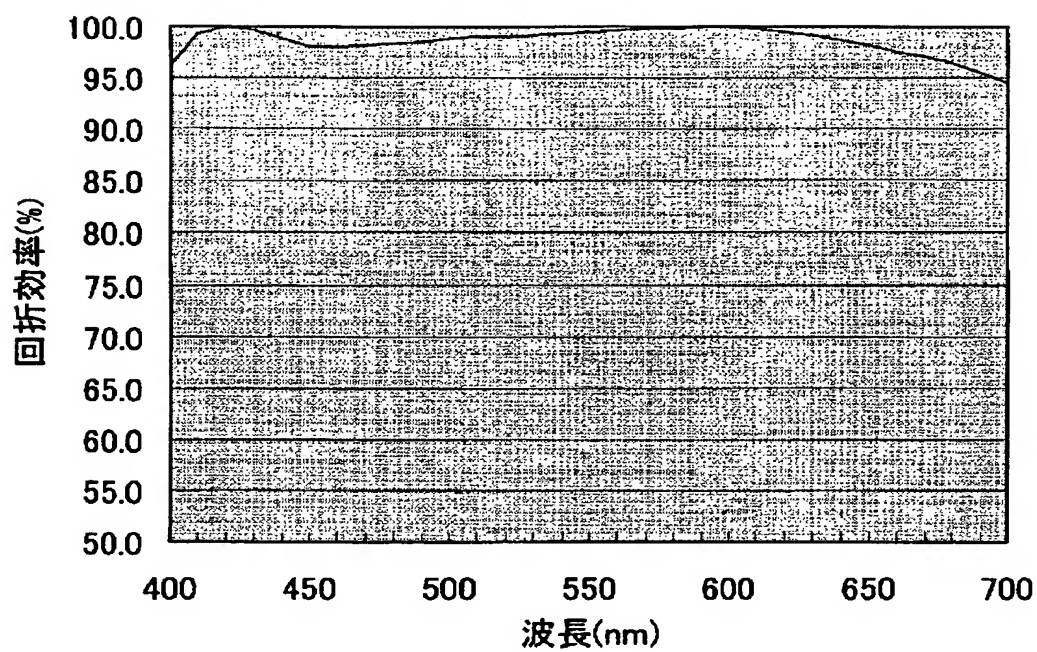
.

.

.



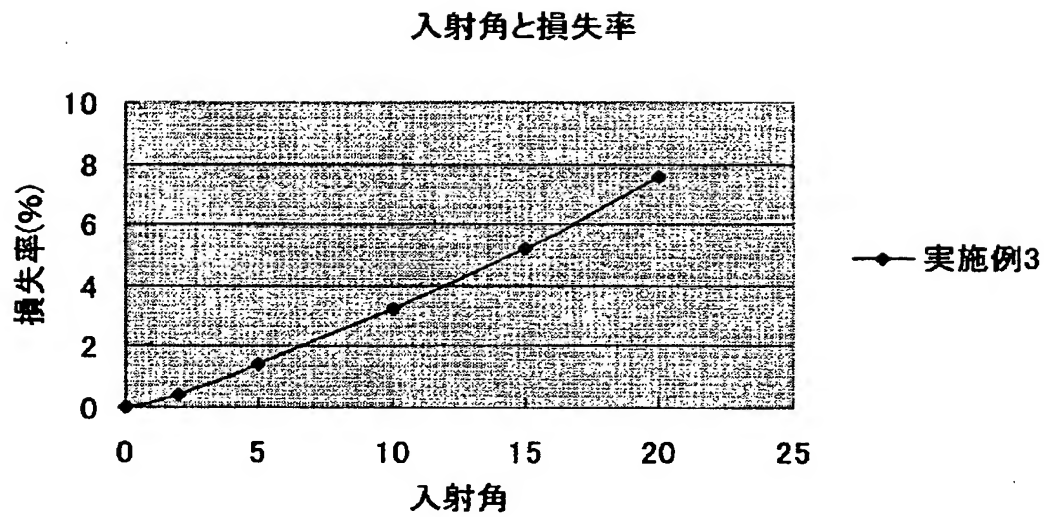
【図 17】



実施例 3 の多層光学素子の回折効率



【図 18】



実施例 3 の入射角と光損失の相関

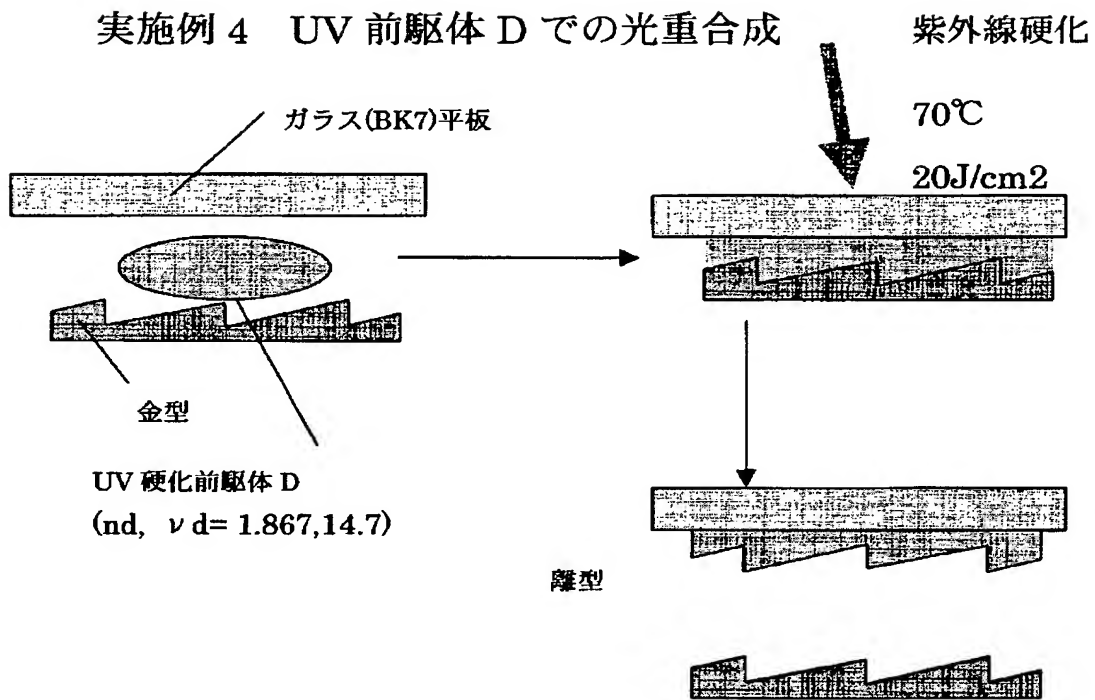
.

.

.

.

【図 19】



.

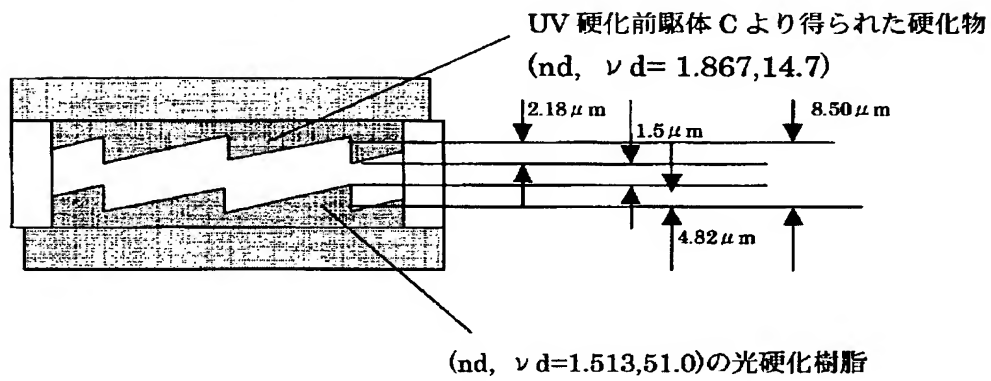
.

.

.

【図 20】

UV 硬化前駆体 D 硬化物を用いた回折光学素子



.

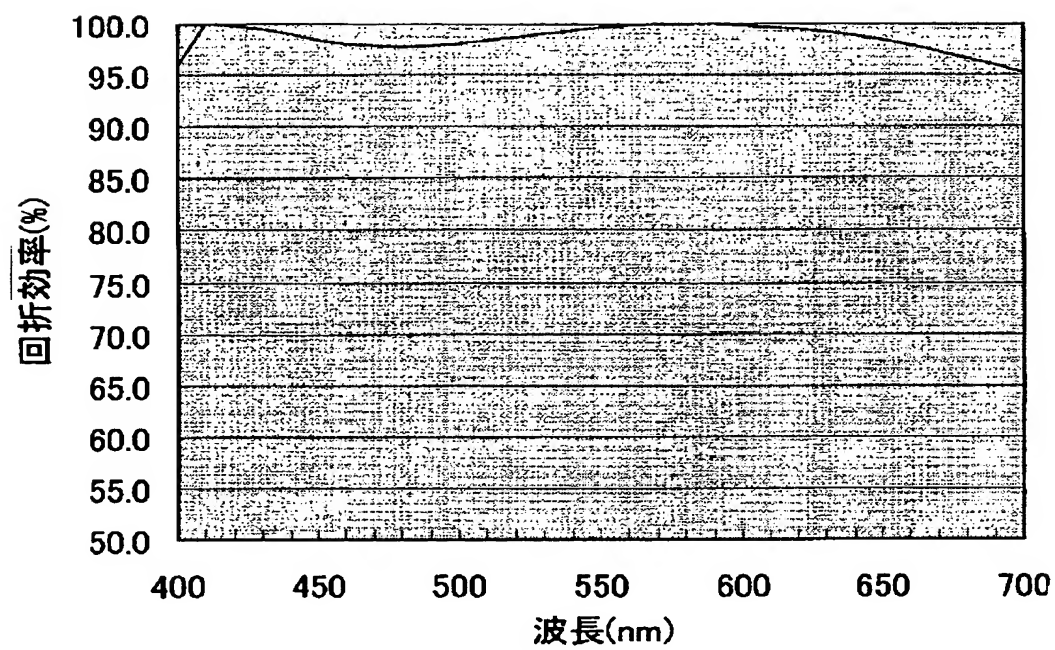
.

.

.



【図 21】



実施例 4 の多層光学素子の回折効率

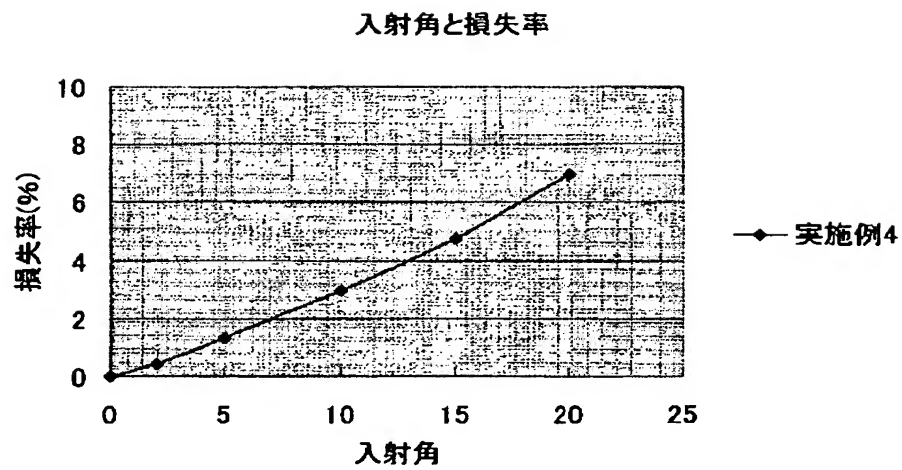
・

-

・

・

【図 22】



実施例 4 の入射角と光損失の相関

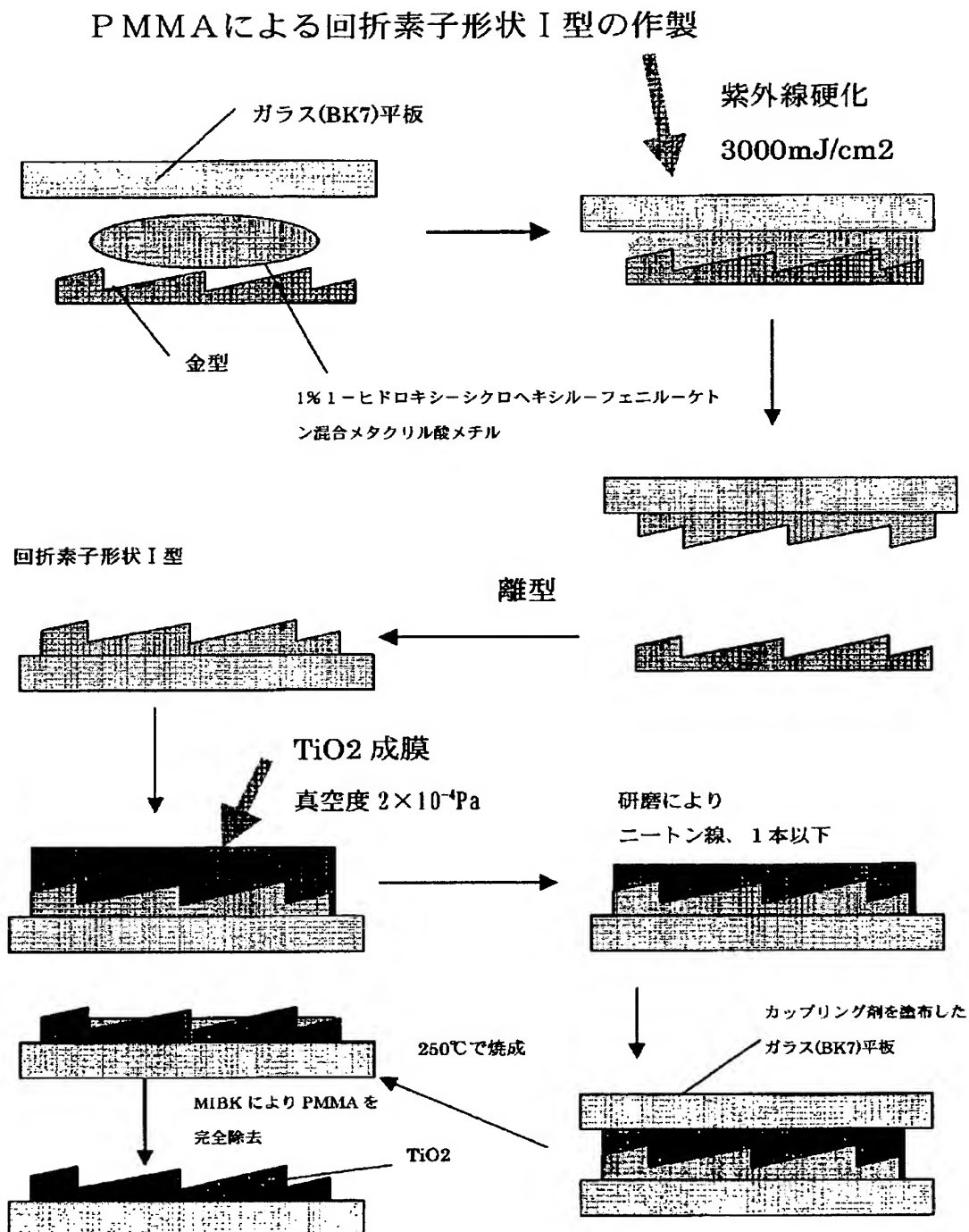
・

・

・

・

【図 23】



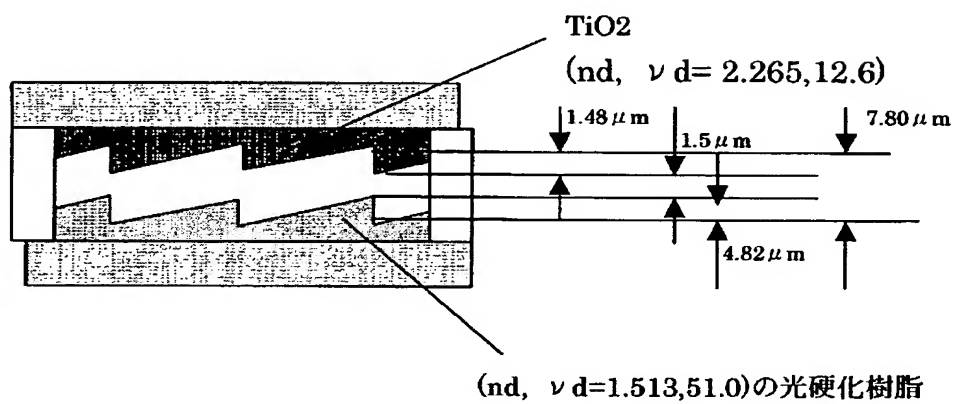
.

.

.

.

【図 24】

TiO<sub>2</sub> を用いた多層回折光学素子

•

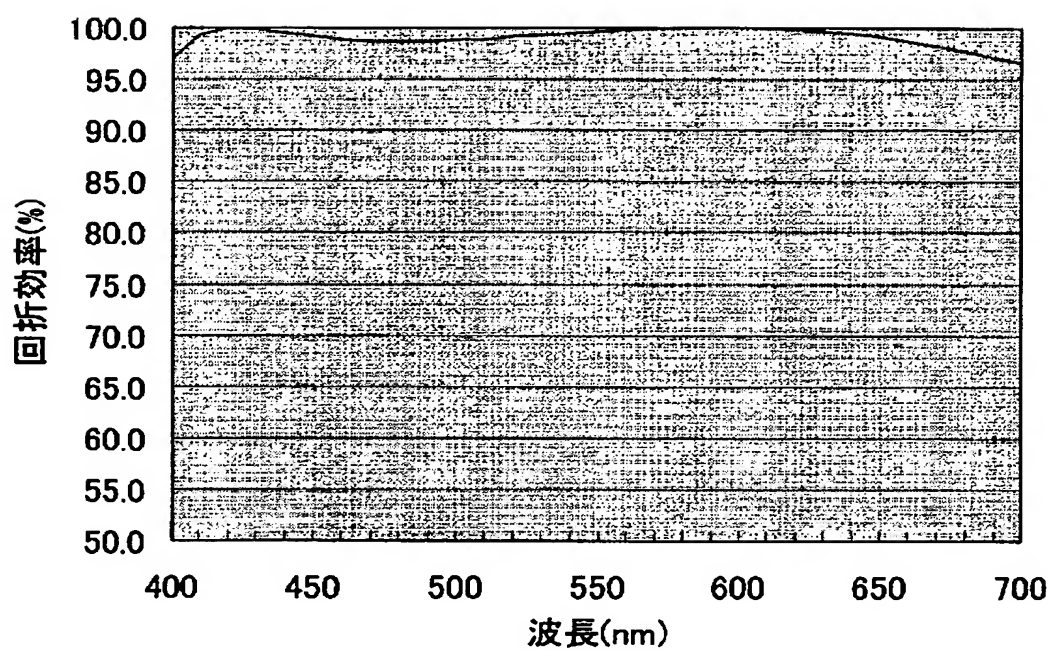
•

•

•



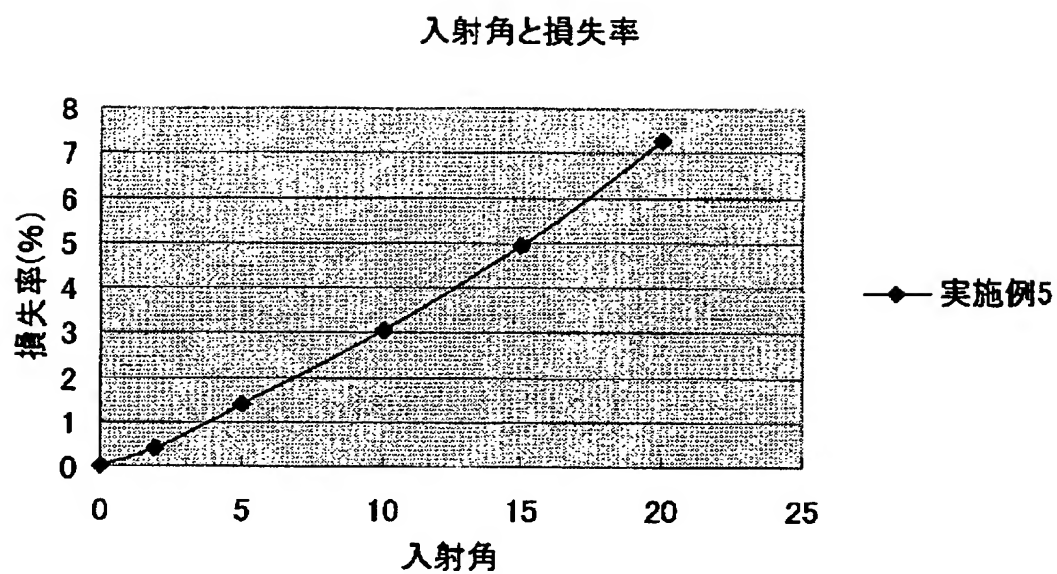
【図 25】



実施例 5 の多層光学素子の回折効率



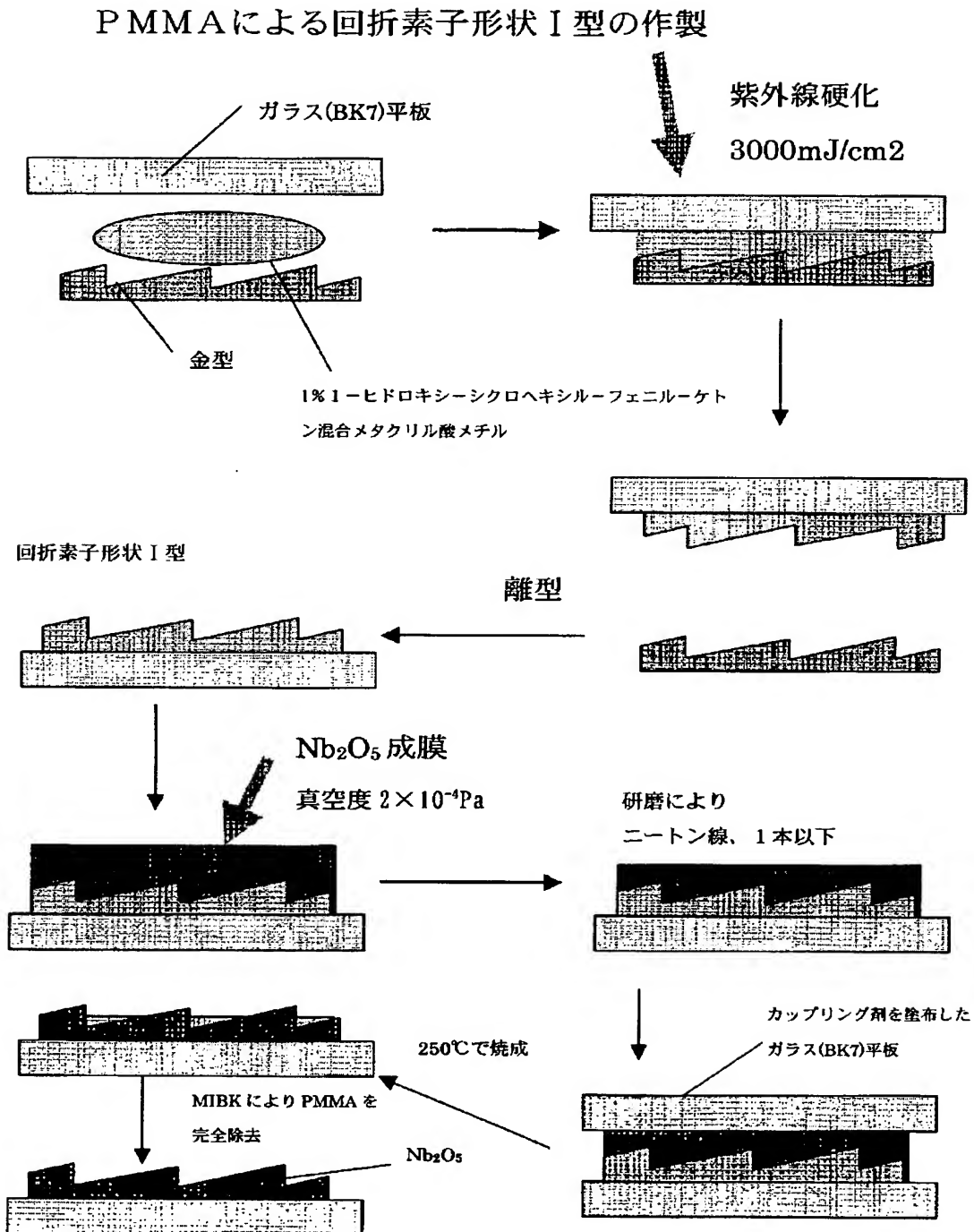
【図 26】



実施例 5 の入射角と光損失の相関



【図 27】



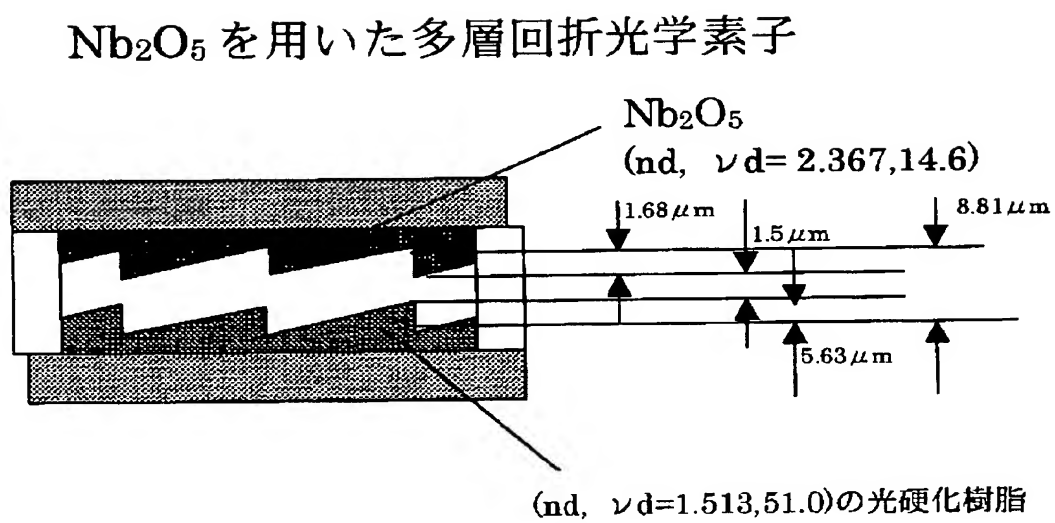
.

-

-

.

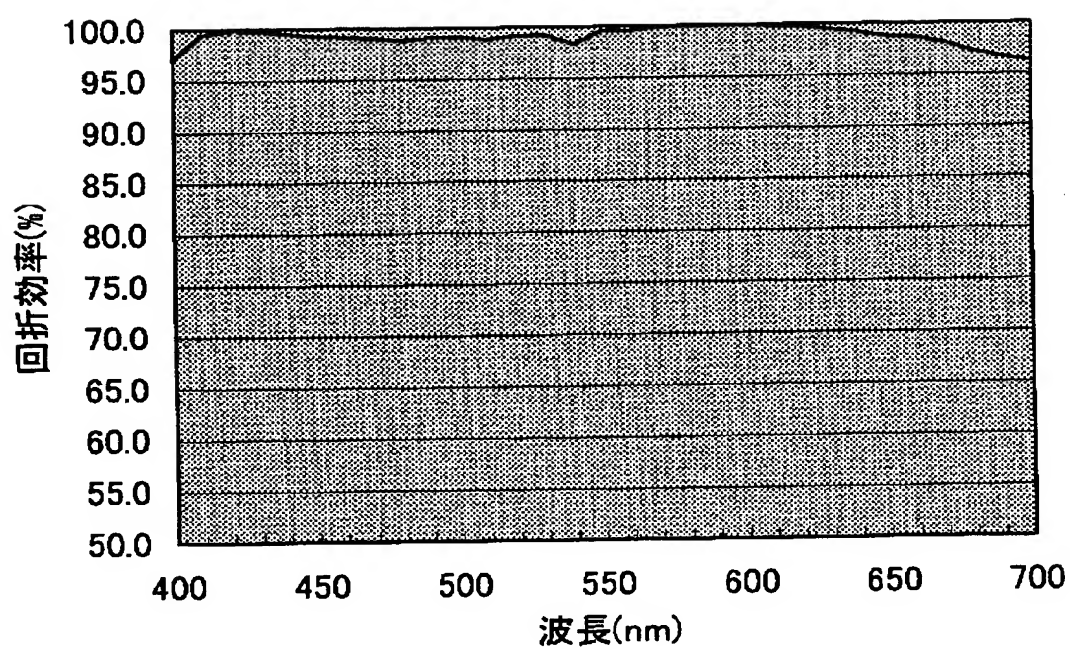
【図 28】







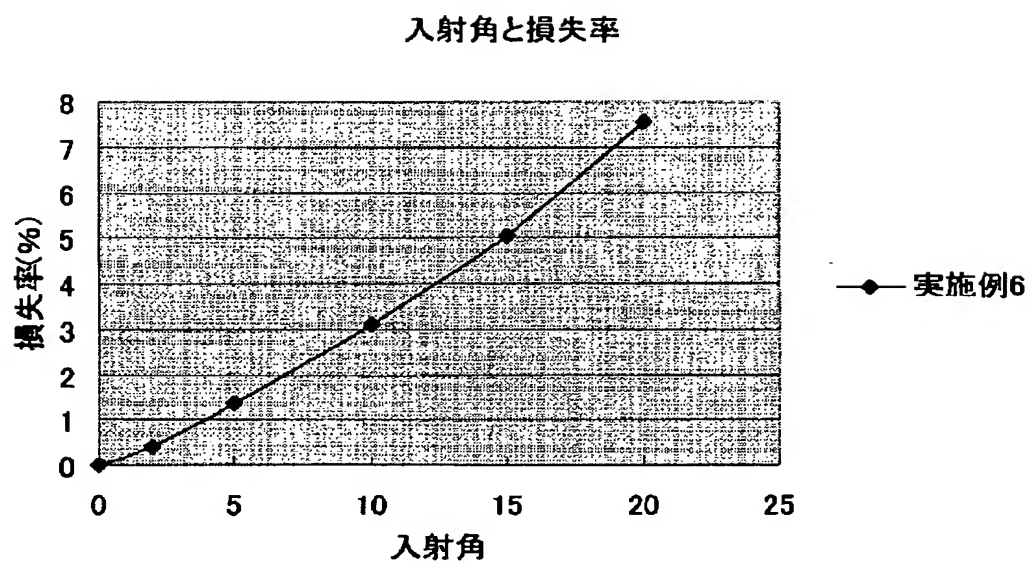
【図 29】



実施例 6 の多層光学素子の回折効率



【図 30】



実施例 6 の入射角と光損失の相関

.

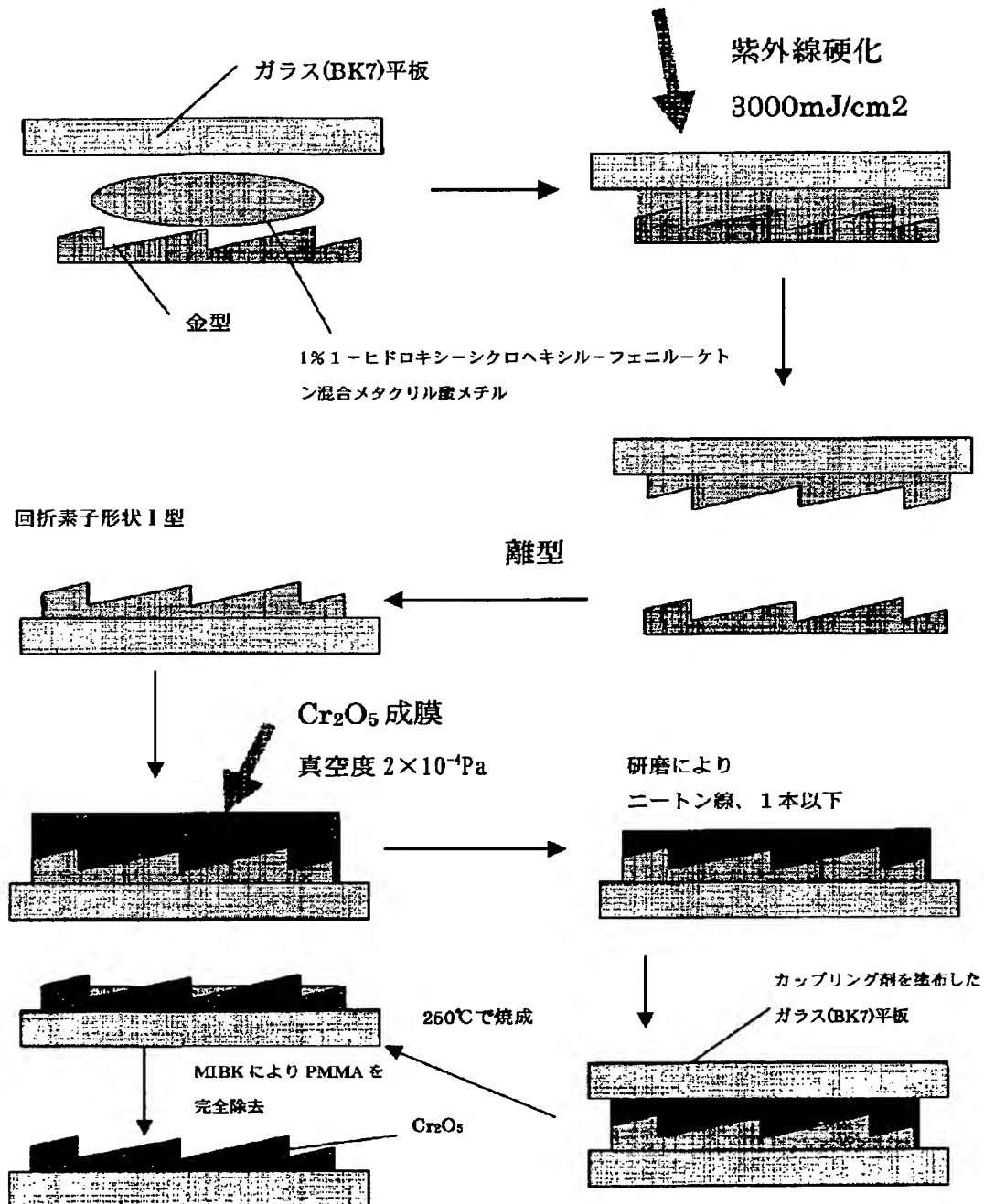
.

.

.

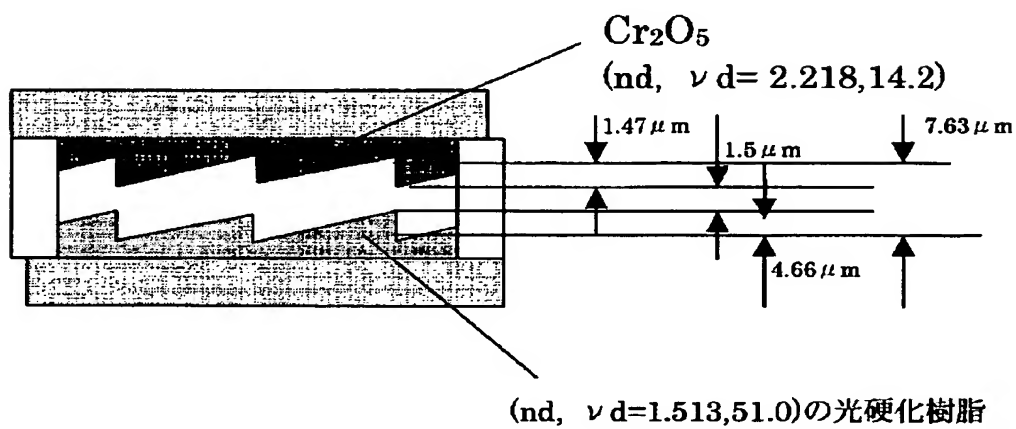
【図 31】

## PMMAによる回折素子形状Ⅰ型の作製





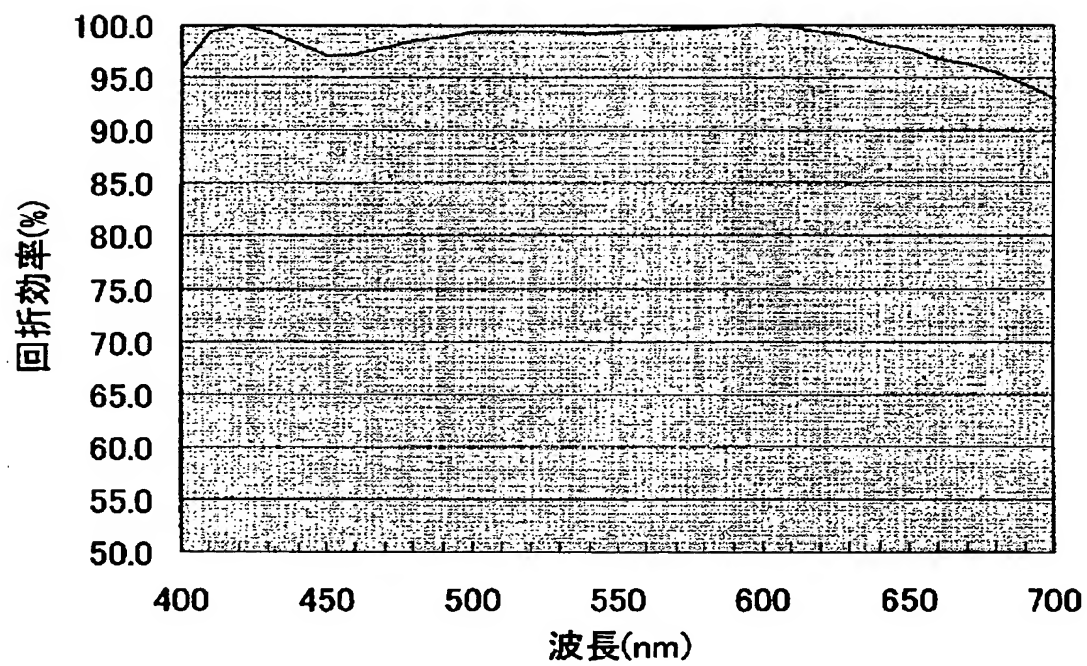
【図 3 2】

 $\text{Cr}_2\text{O}_5$  を用いた多層回折光学素子





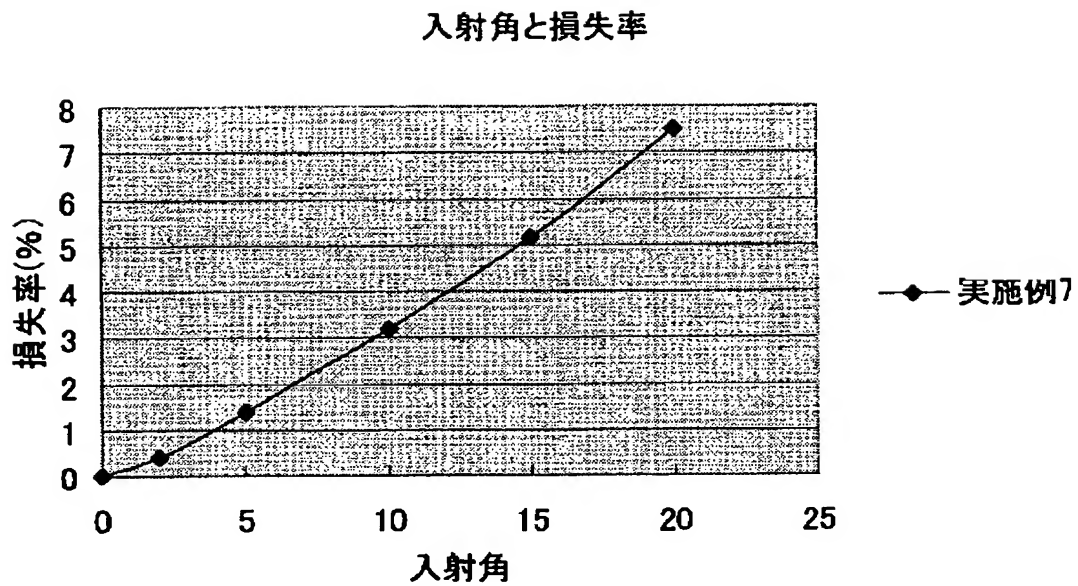
【図 3 3】



実施例 7 の多層光学素子の回折効率



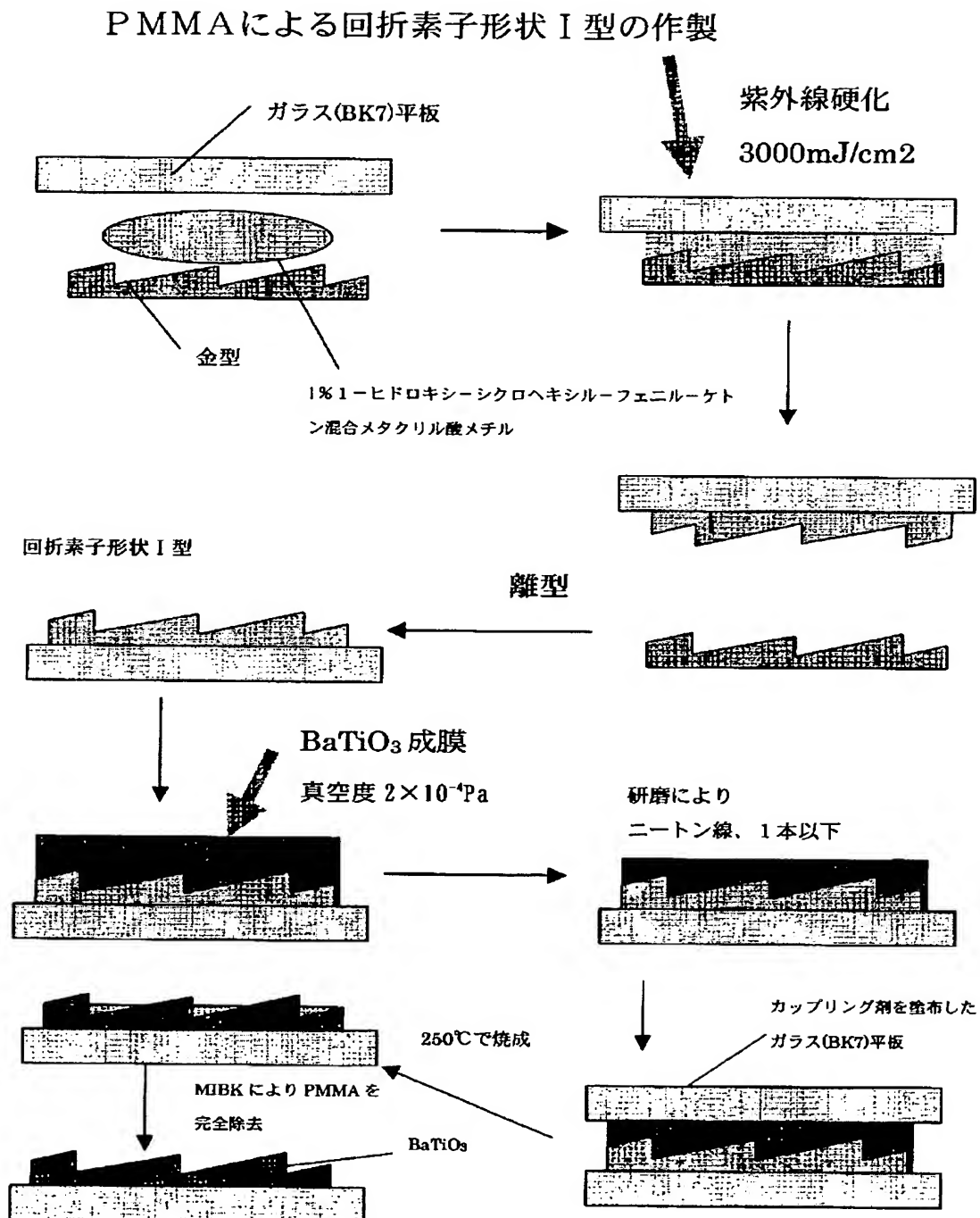
【図 34】



実施例 7 の入射角と光損失の相関

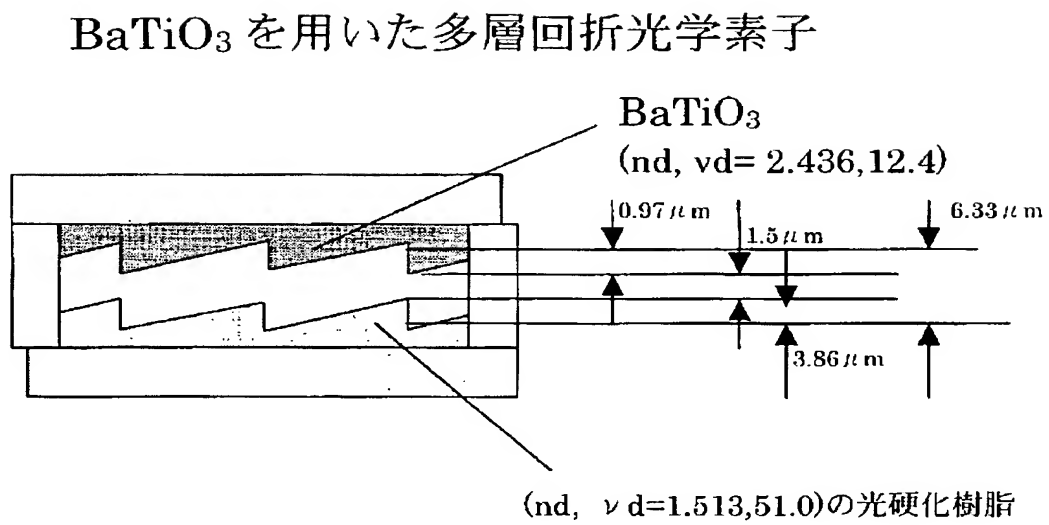


【図 3 5】





【図 36】



•

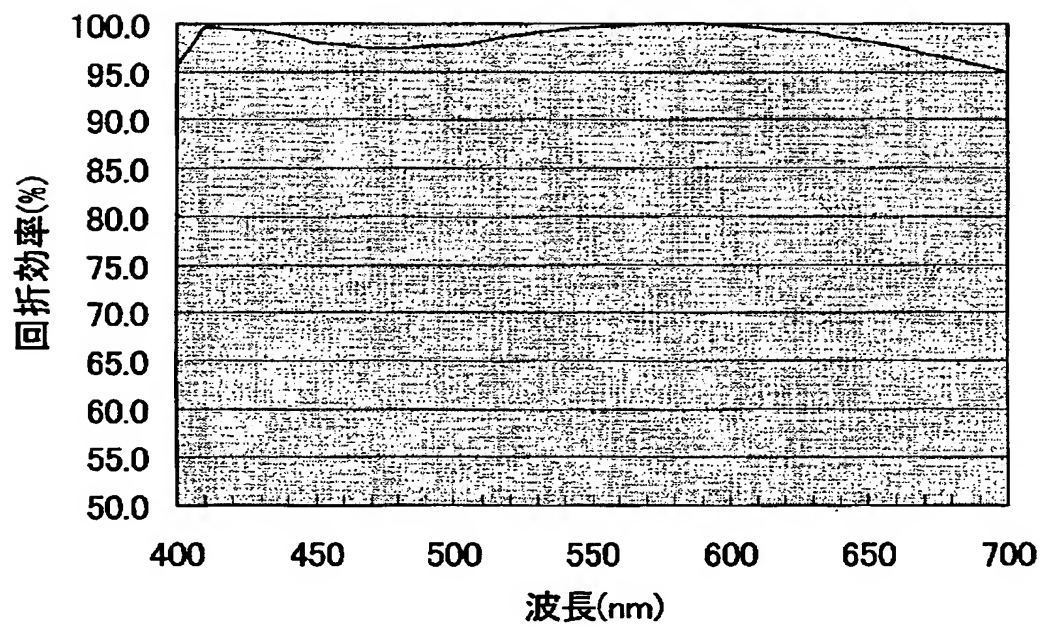
~

~

•



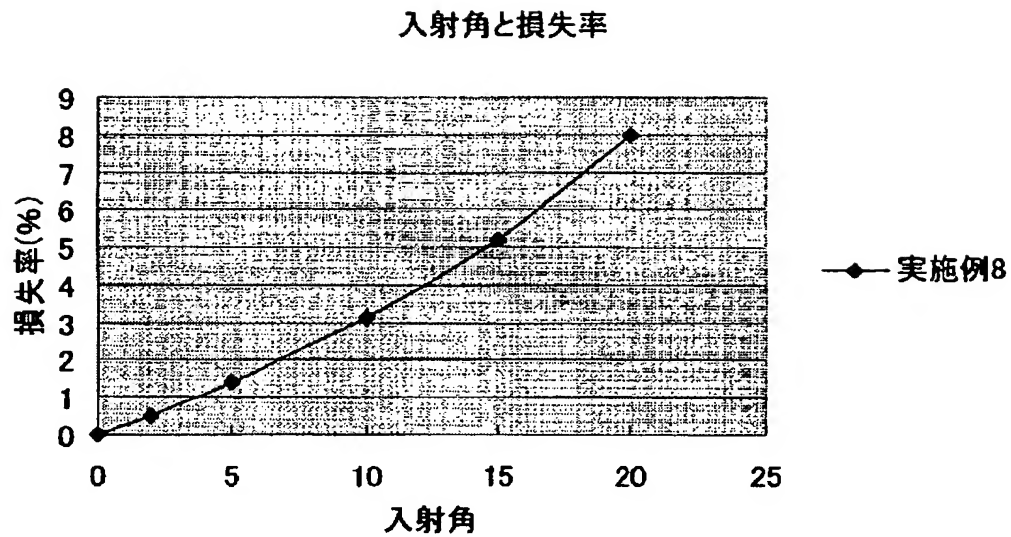
【図 37】



実施例 8 の多層光学素子の回折効率



【図 38】



実施例 8 の入射角と光損失の相関



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 入射角が大きくなった際の光損失が少ない回折光学素子提供すること。

【解決手段】 少なくとも 2 種類の分散の異なる材料からなる複数の層を積層した回折光学素子において、その複数の層のうち少なくとも 1 つの層を屈折率  $n_d > -6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$ 、アッベ数  $\nu_d \leq 16$  の材料で構成する。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 2 - 2 5 4 7 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年    8 月 3 0 日

[ 変 更 理 由 ]

新 規 登 録

住    所

東 京 都 大 田 区 下 丸 子 3 丁 目 3 0 番 2 号

氏    名

キヤノン株式会社